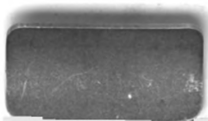

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 07159745 8






GUSTAV E. STECHERT
810 Broadway
NEW-YORK.

ENCYKLOPÆDIE

DER

NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN

VON

PROF. DR. W. FÖRSTER, PROF. DR. A. KENNGOTT,
PROF. DR. A. LADENBURG, DR. ANT. REICHENOW,
PROF. DR. SCHENK, GEH. SCHULRATH DR. SCHLÖMILCH,
PROF. DR. W. VALENTINER, PROF. DR. A. WINKELMANN,
PROF. DR. G. C. WITTSTEIN.

II. ABTHEILUNG.

III. THEIL:

HANDWÖRTERBUCH DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. A. LADENBURG.

BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1894.

HANDWÖRTERBUCH

DER

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. A. LADENBURG.

UNTER MITWIRKUNG

VON

DR. ABEL-BRESLAU, DR. AHRENS-BRESLAU, PROF. DR. BIEDERMANN-BERLIN, DR. BUNZEL-GRIESHEIM a./M., PROF. DR. DIETERICI-BRESLAU, PROF. DR. DRECHSEL-BERN, DR. DURKOPF-DARMSTADT, PROF. DR. ENGLER-KARLSRUHE, PROF. DR. HANTZSCH-WÜRZBURG, DR. HINRICHSEN-KIEL, PROF. DR. JAHN-BERLIN, DR. KARAU-BRESLAU, PROF. DR. KAST-KARLSRUHE, PROF. DR. NIETZKI-BASEL, PROF. DR. PLANCK-BERLIN, DR. PRAUSNITZ-BRESLAU, PROF. DR. PRINGSHEIM-BERLIN, PROF. DR. RÜGHEIMER-KIEL, PROF. DR. SALKOWSKI-BERLIN, PROF. DR. TOLLENS-GÖTTINGEN, PROF. DR. WEDDIGE-LEIPZIG, DR. WOLFFENSTEIN-BERLIN.

MIT TEXTILLUSTRATIONEN.

ZWÖLFTER BAND.



BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT
1894.

-27167-



Thionylamine.*) Thionylamine nennt MICHAELIS Verbindungen, welche sich von den primären Aminen, sowohl der aliphatischen als der aromatischen Reihe, dadurch ableiten, dass die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Thionyl OS = ersetzt sind (1, 2, 3).

Die Thionylamine haben demnach die allgemeine Formel:



$$RN = SO.$$

Sie entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre Amine und zwar ist die Reaction so allgemein, dass sie für diese Basen charakteristisch zu sein scheint.

In Folge der glatten Umsetzung durch Wasser in Amin und Schwefeldioxyd — durch Alkali in Amin und schwefligsaures Salz — liegt es ausser Zweifel, dass das Thionyl an Stickstoff gebunden ist.

Thionylamine der aliphatischen Reihe (3, 4), bilden sich durch Einwirkung von 1 Mol. Thionylchlorid auf 3 Mol. des Amins in ätherischer Lösung, indem hierbei gleichzeitig 2 Mol. des Amins als Chlorhydrat zur Ausscheidung kommen:



$$SOCl_2 + 3RNH_2 = RN:SO + 2RNH_2 \cdot HCl.$$

Auf die salzsauren Salze dieser Amine reagirt das Thionylchlorid nicht.

Namentlich die Anfangsglieder der Reihe lassen sich leicht durch einfache Umsetzung aus 1 Mol. Thionylanilin und 1 Mol. Amin darstellen,

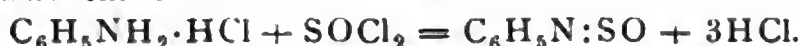


$$C_6H_5N:SO + RNH_2 = RN:SO + C_6H_5NH_2.$$

*) 1) MICHAELIS, Ann. 274, pag. 173. 2) MICHAELIS u. HERZ, Ber. 23, pag. 3480. 3) MICHAELIS, Ber. 24, pag. 745. 4) MICHAELIS u. STORBECK, Ann. 274, pag. 187. 5) MICHAELIS, Ann. 274, pag. 200. 6) MICHAELIS u. HÜMME, Ann. 274, pag. 217. 7) MICHAELIS u. HAEGELE, Ann. 274, pag. 243. 8) MICHAELIS u. SIEBERT, Ann. 274, pag. 247. 9) MICHAELIS, Ann. 274, pag. 262. 10) HINSBERG, Ber. 22, pag. 2899. 11) MICHAELIS u. STORBECK, Ann. 274, pag. 197. 12) MICHAELIS u. SIEBERT, Ann. 274, pag. 312. 13) MICHAELIS u. RUHL, Ann. 270, pag. 114. 14) MICHAELIS, Ber. 22, pag. 2228. 15) MICHAELIS u. RUHL, Ber. 23, pag. 474. 16) SCHIFF, Ann. 140, pag. 130. 17) SCHIFF, Ann. 210, pag. 128. 18) SCHIFF, Ann. 102, pag. 111. 19) BÖTTINGER, Ber. 11, pag. 1407. 20) MICHAELIS, Ber. 24, pag. 928, Patente. 21) MICHAELIS u. SCHÖNENBERG, Ann. 274, pag. 205. 22) MICHAELIS u. SIEBERT, Ann. 274, pag. 230. 23) MICHAELIS u. SCHÖNENBERG, Ann. 274, pag. 227. 24) MICHAELIS u. JUNGHAUS, Ann. 274, pag. 233. 25) MICHAELIS u. SCHUMACHER, Ann. 274, pag. 250. 26) MICHAELIS u. BUNTROCK, Ann. 274, pag. 253. 27) MICHAELIS, Ann. 274, pag. 259 ff. 28) RUHL, Ann. 270, pag. 148.

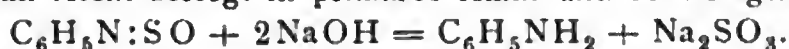
Es sind unzersetzt siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, welche schon durch Wasser in Amin und schweflige Säure gespalten werden.

Thionylamine der aromatischen Reihe (2, 3, 5) entstehen aus dem Amin und Thionylchlorid oder gewöhnlich leichter aus dem salzsauren Salz der Base und Thionylchlorid, indem man ersteres (1 Mol.) mit Benzol übergiesst und nach Zusatz von 1 Mol. Thionylchlorid so lange am Rückflusskühler kocht, als noch Salzsäure entweicht:



$$C_6H_5NH_2 \cdot HCl + SOCl_2 = C_6H_5N:SO + 3HCl.$$

Die aromatischen Thionylamine sind gelbgefärbte Flüssigkeiten, welche entweder unter gewöhnlichem oder vermindertem Druck destillirt werden können. Während sie zum Theil, namentlich bei Anwesenheit von Methylgruppen im Benzolkern gegen Wasser sehr beständig sind (so ist Thionylmesidin, $(CH_3)_3C_6H_2N = SO$, mit Wasserdämpfen fast unzersetzt flüchtig), werden sie alle durch Alkali leicht zerlegt in primäres Amin und schwefligsaures Salz:



$$C_6H_5N:SO + 2NaOH = C_6H_5NH_2 + Na_2SO_3.$$

Aromatische Amine, welche Cl, Br, J, Fl oder die Nitrogruppe enthalten, bilden leicht, meist schön krystallisirende, Thionylamine (6). Aus den Amidophenolen sind keine Thionylverbindungen erhalten (7). Ebensowenig wird die m-Amidobenzoësäure in eine Thionylverbindung übergeführt, sie geht vielmehr unter Wasserabspaltung in Amidobenzoësäureanhydrid (8), $\begin{matrix} NH_2 \cdot C_6H_4CO \\ NH_2 \cdot C_6H_4CO \end{matrix}\!\!>\!O$, über.

Sobald aber der Wasserstoff des Hydroxyls oder Carboxyls durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, wirkt das Thionylchlorid in normaler Weise ein; es existiren z. B. Thionylanisidin (7), $C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot N = SO$ und Thionyl-m-amidobenzoësäureäthylester (8), $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N = SO \\ COOC_2H_5 \end{matrix}$.

Thionylamine liefern: α- und β-Naphtylamin, Benzidin, Tolidin, Amidoazobenzol, Diamidoazobenzol, ferner m- und p-Phenylendiamin; o-Phenylendiamin bildet mit Thionylchlorid das Piazthiol (9, 10), $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N \\ N \end{matrix}\!>\!S$.

Benzylamin zeigt gegen Thionylchlorid ein abweichendes Verhalten, indem neben Benzaldehyd und salzsaurem Benzylamin eine schwefelhaltige Verbindung entsteht (11).

Bei Einwirkung von Thionylchlorid auf Amide entsteht in keinem Falle eine Thionylverbindung, sondern die Amide gehen unter Verlust von 1 Mol. Wasser in Nitrile über (12)



$$RCONH_2 + SOCl_2 = RCN + SO_2 + 2HCl.$$

Ueber das Verhalten der secundären und tertiären aromatischen Amine gegen Thionylchlorid vergl. MICHAELIS und GODCHAUX, Ber. 23, pag. 553, pag. 3019.

Thionylverbindungen der aromatischen Hydrazine.

Auch in die Amidogruppe der aromatischen Hydrazine lässt sich das Thionyl einführen (13, 14). Aus primären wie aus unsymmetrischen secundären Hydrazinen entstehen Thionylverbindungen von der Zusammensetzung:



$$C_6H_5NH \cdot N = SO$$



$$C_6H_5NR \cdot N = SO,$$

welche gegen Wasser ausserordentlich beständig sind und zum Theil mit Wasserdämpfen übergetrieben werden können. Durch Natronlauge werden sämmtliche Thionylhydrazone gespalten in freies Hydrazin und schwefligsaures Natrium:



$$C_6H_5NH \cdot N:SO + 2NaOH = C_6H_5NH \cdot NH_2 + Na_2SO_3.$$

1. Zur Darstellung lässt man auf eine Lösung von 3 Mol. Hydrazin in dem zehnfachen Volumen Aether 1 Mol. mit Aether verdünntes Thionylchlorid einwirken (13, 14):



$$3RNH\cdot NH_2 + SOCl_2 = RNH\cdot N:SO + 2RNH\cdot NH_2\cdot HCl.$$

2. Thionylverbindungen einiger primärer Hydrazine lassen sich durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine auf 75° erwärmte Lösung des Hydrazins in Benzol gewinnen, indem hierbei das zunächst entstehende Additionsprodukt von Hydrazin und Schwefeldioxyd unter Wasseraustritt zerfällt:



$$C_6H_5NH\cdot NH_2,\ SO_2 = C_6H_5NH\cdot N:SO + H_2O.$$

Bei höherer Temperatur wird kein Hydrazon erhalten, sondern die Hydrazine zersetzen sich unter Bildung von Phenyldisulfid, $(C_6H_5)_2S_2$ (13, 15).

Auf secundäre, unsymmetrische Hydrazine wirkt Schwefeldioxyd selbst bei hoher Temperatur nicht ein (13).

3. Thionylhydrazone entstehen ferner aus Thionylanilin und Hydrazinen:



$$C_6H_5N:SO + RNH\cdot NH_2 = RNH\cdot N:SO + C_6H_5NH_2.$$

Zu einer Auflösung des Hydrazins in Eisessig fügt man Wasser oder Alkohol und schüttelt mit der erforderlichen Menge Thionylanilin, wobei das Hydrazon entweder sofort oder nach dem Verdunsten des Alkohols zur Ausscheidung gelangt (3, 13). Auch die Thionylhydrazone der secundären Hydrazine werden am besten nach dieser Methode dargestellt (13).

Thionaminsäuren.

Auf Zusatz von wenig Wasser werden die meisten Thionylamine in Verbindungen der Amine mit Schwefeldioxyd umgewandelt und zwar bestehen dieselben entweder aus 1 Mol. Amin und 1 Mol. SO_2 oder aus 2 Mol. Amin und 1 Mol. SO_2. Erstere, welche als Thionaminsäuren aufzufassen sind, haben die Constitution: $RN\begin{matrix}\diagup SO_2H \\ \diagdown H\end{matrix}$, letztere, welche als Salze dieser Säuren zu betrachten sind, besitzen die Constitution $RN\begin{matrix}\diagup SO_2H\cdot NH_2R \\ \diagdown H\end{matrix}$. Die aromatischen Amine bilden fast nur die hiervon abgeleiteten Verbindungen, während bei den aliphatischen Aminen beide Verbindungsarten leicht erhalten werden.

Benzaldehyd oder andere aromatische Aldehyde erzeugen in der alkoholischen Lösung der Thionylamine — bei den aromatischen Gliedern unter Zusatz des Amins — Ausscheidung krystallisirter Verbindungen, welche durch Vereinigung der zunächst unter Wasseraufnahme gebildeten Thionaminsäuren mit Aldehyd entstehen, und denen unter Zugrundelegung obiger Formeln folgende Constitution zukommt (1, 16, 17):



$$RN\begin{matrix}\diagup SO_2H \\ \diagdown CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown C_6H_5\end{matrix}\end{matrix} \qquad RN\begin{matrix}\diagup SO_2H\cdot NH_2R \\ \diagdown CH\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown C_6H_5\end{matrix}\end{matrix}.$$

Thionylmethylamin, $CH_3N = SO$, entsteht durch Einwirkung von Methylamin auf eine Lösung von Thionylanilin in Toluol (4).

Darstellung. Zu einer stark abgekühlten Mischung von 45 Grm. Thionylanilin mit dem vierfachen Volumen wasserfreien Toluols werden 10 Grm. Methylamin gegossen. Nachdem das Reactionsgemisch zuerst in der Kältemischung, später bei gewöhnlicher Temperatur einige Zeit gestanden hat, wird es der fractionirten Destillation unterworfen, wobei die von 60—80° und von 80—100° siedenden Fractionen für sich aufgefangen werden. Nach mehrfachem Destilliren geht der niedrig siedende Theil bei 58—59° constant über. In den höher siedenden Theilen finden sich reichliche Mengen Anilin (4).

Das Thionylmethylamin ist eine farblose, zuweilen schwach gelb gefärbte, bei 58—59° siedende Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und deren Geruch

ähnlich dem des Chlorkalks ist. Durch Schütteln mit Wasser tritt Zersetzung ein, indem Methylamin und Schwefeldioxyd entstehen.

Beim Erwärmen mit Schwefelsäure tritt der Geruch nach Schwefeldioxyd auf, beim Erwärmen mit Alkali der des Amins (Thionylaminreaction).

Thionyläthylamin, $C_2H_5N = SO$. Wird sowohl bei Einwirkung von Thionylchlorid als auch von Thionylanilin auf Aethylamin erhalten (4, 3).

Darstellung. 1. Zu einer durch Eis und Kochsalz abgekühlten Lösung von Aethylamin in wasserfreiem Aether lässt man langsam die berechnete Menge (½ Mol. auf 1 Mol. Amin) von Thionylchlorid tropfen, welches ebenfalls mit Aether verdünnt ist. Unter lebhafter Reaction tritt reichliche Abscheidung von salzsaurem Aethylamin ein. Letzteres wird nach einiger Zeit abfiltrirt und wiederholt mit trocknem Aether gewaschen. Aus dem Filtrat erhält man nach dem Abdestilliren des Aethers eine zwischen 60 und 75° siedende Flüssigkeit, deren Hauptmenge bei nochmaliger Destillation zwischen 70 und 75° übergeht (4, 3).

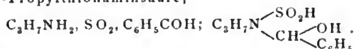
2. 5 Grm. mit wasserfreiem Aether verdünntes Aethylamin wird langsam mit einer Auflösung von 15 Grm. Thionylanilin in Aether versetzt. Nach ungefähr einer Stunde wird destillirt und das bei 73° siedende Thionylamin getrennt aufgefangen (4).

Thionyläthylamin bildet eine farblose, bei 73° siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche durch Wasser unter Erwärmung zu schwefligsaurem Aethylamin (Aethylthionaminsäure), $C_2H_5NH_2$, SO_2, zerlegt wird. Alkalien scheiden Aethylamin ab, durch Säuren wird schweflige Säure in Freiheit gesetzt.

Thionylnormalpropylamin, $CH_3CH_2CH_2N = SO$, erhalten durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Normalpropylamin in ätherischer Lösung (4).

Flüssigkeit, welche bei 104° siedet; beständiger als die Aethylverbindung. Erst bei wiederholtem Schütteln mit Wasser tritt Zersetzung ein unter Bildung von schwefligsaurem Propylamin (Propylthionaminsäure), n-$C_3H_7NH_2$, SO_2, $C_3H_7N\begin{cases}SO_2H\\H\end{cases}$, das durch Eindampfen der Lösung als feste Masse erhalten wird und auch durch Einleiten von SO_2 in die ätherische Lösung von Propylamin gewonnen werden kann. (Ueber die Constitution vergl. pag. 3). Auf Zusatz von Benzaldehyd zu der alkoholischen Lösung des Thionylpropylamins (oder der Propylthionaminsäure) entsteht

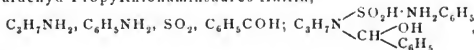
Benzaldehyd-Propylthionaminsäure,



$$C_3H_7NH_2,\ SO_2,\ C_6H_5COH;\ C_3H_7N\begin{cases}SO_2H\\CH\begin{cases}OH\\C_6H_5\end{cases}\end{cases}.$$

Weisse, bei 96° schmelzende Krystalle, welche in Alkohol ziemlich leicht, in Aether unlöslich sind; sehr leicht löslich in Wasser; beim Kochen einer solchen Lösung tritt Zersetzung ein unter Abspaltung von Benzaldehyd (4). Durch Anilin in wässriger Lösung Ueberführung in:

Benzaldehyd-Propylthionaminsaures Anilin,



$$C_3H_7NH_2,\ C_6H_5NH_2,\ SO_2,\ C_6H_5COH;\ C_3H_7N\begin{cases}SO_2H\cdot NH_2C_6H_5\\CH\begin{cases}OH\\C_6H_5\end{cases}\end{cases},$$

vergl. pag. 3.

Weisse, bei 145° schmelzende, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Krystalle, welche durch Mineralsäuren zerlegt werden (4).

Thionylisobutylamin, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2N = SO$, entsteht, wenn mit dem dreifachen Volumen Aether verdünntes Thionylchlorid zu der mit dem doppelten Volumen Aether versetzten Base langsam zugefügt wird (4).

Farblose, bei 116° siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche die Haut anätzt, und durch Wasser beim Schütteln umgewandelt wird in Isobutylthionaminsäure, i-$C_4H_9NH_2$, SO_2; diese geht leicht unter Abgabe von SO_2 in isobutylthionaminsaures Isobutylamin, $2\cdot C_4H_9NH_2$, SO_2, über (4).

Wird die alkoholische Lösung von Thionylisobutylamin mit Benzaldehyd vermischt, so erfolgt Ausscheidung von:

Benzaldehyd-Isobutylthionaminsäure, $C_4H_9NH_2$, SO_2, C_6H_5COH. Bei 116 bis 117° schmelzende Krystalle, welche durch Säuren und Alkalien zerlegt werden. Auf Zusatz von Anilin zur wässrigen Lösung entsteht:

Benzaldehyd-Isobutylthionaminsaures Anilin, $C_4H_9NH_2$, $C_6H_5NH_2$, SO_2, C_6H_5COH. Weisse Krystallnadeln, welche bei 160° schmelzen (4).

Constitution vergl. bei den entsprechenden Propylverbindungen und pag. 3.

Thionylnormalamylamin, $C_5H_{11}N=SO$. Aus Thionylchlorid und n-Amylamin dargestellt. Eine nur wenig stechend riechende Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirt werden kann. Siedepunkt unter 65 Millim. Druck bei 90°; unter 60 Millim. bei 87°; unter 50 Millim. bei 85°; unter 45 Millim. bei 80°. Durch Wasser Umwandlung in n-Amylthionaminsäure, n-$C_5H_{11}NH_2$, SO_2, welche an der Luft Schwefeldioxyd verliert und in n-amylthionaminsaures n-Amylamin, $2\cdot C_5H_{11}NH_2$, SO_2, übergeht (4).

Benzaldehyd erzeugt in alkoholischer Lösung

Benzaldehyd-Amylthionaminsäure, $C_5H_{11}NH_2$, SO_2, C_6H_5COH. Weisse, bei 113° schmelzende Nadeln. Auf Zusatz von Anilin zur wässrigen Losung entsteht:

Benzaldehyd-Amylthionaminsaures Anilin, $C_5H_{11}NH_2$, $C_6H_5NH_2$, SO_2, C_6H_5COH, welches bei 138° schmilzt.

Thionylanilin, $C_6H_5N=SO$, entsteht durch Einwirkung von Thionylchlorid auf eine Lösung von Anilin in Aether oder Benzol, sowie aus Thionylchlorid und salzsaurem Anilin (18, 19, 2, 3, 5).

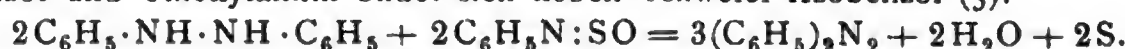
Darstellung. Ein Gemisch von 100 Grm. trockenem, fein gepulvertem salzsaurem Anilin, 200 Cbcm. Benzol und 100 Grm. Thionylchlorid wird einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, bis die beim Sieden des Benzols auftretende Salzsäureentwicklung nachgelassen hat und das Anilinchlorhydrat ganz oder fast vollständig verschwunden ist. Aus dem Filtrat erhält man nach dem Abdestilliren des Benzols eine bei 198—200° siedende Fraction, welche bei nochmaliger Destillation reines Thionylanilin ergiebt (3).

Thionylanilin bildet eine gelbe, bei 200° fast unzersetzt siedende Flüssigkeit von aromatischem und zugleich stechendem Geruch, deren spec. Gew. bei 15° 1·236 beträgt. Durch Wasser wird es langsam, schneller beim Schütteln zersetzt zu Anilin und schwefliger Säure, welche sich wieder vereinigen. Durch wässrige Alkalien findet Abspaltung von Anilin und Bildung von schwefligsaurem Alkali statt. Von wässriger concentrirter Salzsäure wird Thionylanilin unter heftiger Reaction in schweflige Säure und salzsaures Anilin übergeführt. Trocknes Salzsäuregas wird bei niederer Temperatur absorbirt, indem $C_6H_5N=SO$, 2HCl entsteht, welches leicht zersetzlich ist und bei weiterer Einwirkung von Salzsäuregas in Anilinchlorhydrat und Thionylchlorid zerfällt (3). Auf Zusatz von Brom zu einer Lösung des Thionylanilins in Aether oder Ligroïn tritt Ausscheidung von Tribromanilin ein, während sich in Lösung Thionylbromid, $SOBr_2$, findet (3). Analog bewirkt Chlor Bildung von Trichloranilin neben Thionylchlorid (5). Bringt man 1 Mol. Thionylanilin in Petroleumäther gelöst mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid zusammen und erwärmt einige Zeit am Rückflusskühler, so scheidet sich beim Abdestilliren des Petroläthers plötzlich unter starker Erwärmung salzsaures p-Monochloranilin ab; dieses bildet sich wahrscheinlich aus zunächst entstandenem Chlorthionylanilin, $C_6H_5N=SCl_2$, welches nur in Lösung existenzfähig zu sein scheint, durch Einwirkung von Salzsäure (5):



$$C_6H_5N:SCl_2 + 2HCl = C_6H_4Cl\,NH_2\cdot HCl + SCl_2.$$

Beim Erwärmen einer alkoholischen oder ätherischen Lösung von Hydrazobenzol und Thionylanilin bildet sich neben Schwefel Azobenzol (5):



$$2C_6H_5\cdot NH\cdot NH\cdot C_6H_5 + 2C_6H_5N:SO = 3(C_6H_5)_2N_2 + 2H_2O + 2S.$$

Mit Phenylhydrazin oder unsymmetrischen secundären Hydrazinen setzt sich Thionylanilin um, unter Bildung von Anilin und Thionylhydrazonen. Vergl. pag. 3 (3).

Aus einem Gemisch von Thionylanilin und Anilin entsteht auf Zusatz von Wasser schwefligsaures Anilin (Phenylthionaminsaures Anilin)

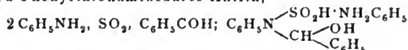


$$2C_6H_5NH_2,\ SO_2;\ C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup SO_2H\cdot NH_2C_6H_5}{\diagdown H},$$

eine bei 60° schmelzende, langsam in ihre Componenten zerfallende Verbindung (16, 3).

Eine Auflösung gleicher Moleküle Thionylanilin und Anilin in Alkohol scheidet auf Zusatz von Benzaldehyd nach einiger Zeit unter Wärmeentwicklung

Benzaldehyd-Phenylthionaminsaures Anilin,



$$2C_6H_5NH_2,\ SO_2,\ C_6H_5COH;\ C_6H_5N\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup SO_2H\cdot NH_2C_6H_5}{\diagdown CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup OH}{\diagdown C_6H_5}}$$

ab. Krystallisirt aus Alkohol in feinen, weissen, bei 124° schmelzenden Nadeln, welche in heissem Wasser und Alkohol löslich, in Aether schwer löslich sind. Constitution vergl. pag. 3.

Thionylanilin condensirt sich mit Anilin und Diphenylamin bei ca. 200° zu blauen, schwer löslichen, schwefelhaltigen Farbstoffen, mit Monomethylanilin, namentlich bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, zu einem violetten, schwefelhaltigen Farbstoff. Die Constitution dieser Farbstoffe ist nicht aufgeklärt. Aus Thionylanilin und Dimethylanilin entsteht — am reichlichsten bei Anwendung von Condensationsmitteln wie Aluminiumchlorid oder besser Chlorzink — neben Thiodimethylanilin, $S[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, die Leukoverbindung eines substituirten Rosanilins und zwar Tetramethylphenyltriamidotriphenylmethan, $C_{29}H_{31}N_3$ (3, 20, 21).

Thionyl-o-monochloranilin, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown N=SO}\genfrac{}{}{0pt}{}{1}{2}$, entsteht aus Orthomonochloranilin und Thionylchlorid (6).

Darstellung. Zu einer Auflösung von 20 Grm. Orthomonochloranilin in 60 Cbcm. Benzol werden langsam unter Kühlung 20 Grm. Thionylchlorid hinzugefügt. Nachdem so lange erwärmt ist, bis das ausgeschiedene salzsaure Salz verschwunden ist, wird das Benzol abdestillirt. Die Thionylverbindung hinterbleibt als Oel (6).

Gelbes, bei — 8° erstarrendes Oel, welches sich nicht bei gewöhnlichem Druck destilliren lässt. Unter 46 Millim. Druck liegt der Siedep. bei 207°; wird durch Wasser leicht zersetzt.

Thionyl-m-monochloranilin, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown N=SO}\genfrac{}{}{0pt}{}{1}{3}$, dargestellt durch Einwirkung von Thionylchlorid auf in Benzol gelöstes Metachloranilin; statt der freien Base kann auch das salzsaure Salz angewandt werden (6, 3).

Eine bei 233° unzersetzt siedende Flüssigkeit, welche beim Abkühlen erstarrt. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Aether, Petroläther.

Auf Zusatz von Benzaldehyd zu einer Auflösung gleicher Moleküle Thionyl-m-chloranilin und m-Chloranilin in Alkohol scheidet sich

Benzaldehyd-m-chlorphenylthionaminsaures-m-Chloranilin, $2C_6H_4ClNH_2$, SO_2, C_6H_5COH, aus. Feine, weisse, bei 108° schmelzende, in kaltem Alkohol wenig, in siedendem leicht lösliche Nadeln, welche sich beim Kochen mit Wasser unter Abspaltung von Schwefeldioxyd zersetzen (6).

Thionyl-p-monochloranilin, $C_6H_4<{Cl \atop N=SO}{1 \atop 4}$. Aus Thionylchlorid und Parachloranilin in Benzollösung, oder dem salzsauren Salz der Base. Gelbe Krystalle von aromatischem Geruch, welche bei 36° zu einer bei 237° unzersetzt siedenden Flüssigkeit schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich; ziemlich leicht in Petroläther (3, 6).

Thionyl-o-bromanilin, $C_6H_4<{Br \atop N=SO}{1 \atop 2}$, entsteht aus o-Bromanilin und Thionylchlorid (6).

Gelbbraune, unter 46 Millim. Druck bei 210° siedende, in der Kälte erstarrende Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Auf Zusatz von o-Bromanilin und Benzaldehyd zu der alkoholischen Lösung bildet sich

Benzaldehyd-o-bromphenylthionaminsaures-o-Bromanilin, $2C_6H_4BrNH_2, SO_2, C_6H_5COH$. Bei 93° schmelzende Krystalle (6).

Thionyl-m-bromanilin, $C_6H_4<{Br \atop N=SO}{1 \atop 3}$. Gelbe, bei 32° schmelzende Krystalle (aus Petroläther) (6).

Benzaldehyd-m-bromphenylthionaminsaures-m-Bromanilin, $2C_6H_4BrNH_2, SO_2, C_6H_5COH$. Aus Thionyl-m-bromanilin, m-Bromanilin und Benzaldehyd. Weisse, bei 101—102° schmelzende Nadeln (6).

Thionyl-p-bromanilin, $C_6H_4<{Br \atop N=SO}{1 \atop 4}$. Kleine, glänzende Tafeln von aromatischem Geruch, welche bei 60—61° schmelzen. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Petroläther; wird langsam von kaltem, schnell von heissem Wasser zerlegt (6).

Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich auf Zusatz von p-Bromanilin und Benzaldehyd

Benzaldehyd-p-bromphenylthionaminsaures-p-Bromanilin, $2C_6H_4BrNH_2, SO_2, C_6H_5COH$, aus. Weisse Nadeln, welche bei 122° schmelzen und durch Wasser zerlegt werden (6).

Thionyltribromanilin, $C_6H_2<{Br_3 \atop N=SO}{2\cdot4\cdot6 \atop 1}$. Feine, gelbe, bei 74 bis 75° schmelzende, gelbe Nadeln (6, 3). Vereinigt sich — wohl in Folge seiner geringen basischen Eigenschaften — nicht mehr mit Benzaldehyd (6).

Thionyltetrabromanilin, $C_6H<{Br_4 \atop N=SO}$. Gelbe Nadeln, welche bei 78° schmelzen und durch Wasser leicht in Tetrabromanilin und Schwefeldioxyd zerlegt werden (6).

Thionyl-p-jodanilin, $C_6H_4<{J \atop N=SO}{1 \atop 4}$. Gelbbraune Tafeln von aromatischem Geruch, welche bei 54° schmelzen und von kaltem Wasser langsam, von heissem leicht zerlegt werden unter Abspaltung von SO_2 (6).

Mit Benzaldehyd und p-Jodanilin in alkoholischer Lösung zusammengebracht, entsteht

Benzaldehyd-p-jodphenylthionaminsaures-p-Jodanilin, $2C_6H_4JNH_2, SO_2, C_6H_5COH$. Weisse Nadeln vom Schmp. 121—122° (6).

Thionyldijodanilin, $C_6H_3<{J_2 \atop N=SO}{2\cdot4 \atop 1}$. Gelbe, bei 74° schmelzende Tafeln.

Benzaldehyd-dijodphenylthionaminsaures Dijodanilin, $2C_6H_3J_2NH_2, SO_2, C_6H_5COH$. Aus Thionyldijodanilin, Benzaldehyd und Dijodanilin (6). Weisse Nadeln vom Schmp. 78°.

Thionyl-o-nitranilin, $C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{N=SO}\,{}^{1}_{2}$. Aus o-Nitranilin und Thionylchlorid in Benzollösung.

Kleine, gelbe Prismen, welche bei 52° schmelzen. Löslich in Benzol und Petroläther (6).

Bildet mit o-Nitranilin und Benzaldehyd:

Benzaldehyd-o-nitrophenylthionaminsaures-o-Nitranilin, $2C_6H_4NO_2NH_2$, SO_2, C_6H_5COH. Aus Alkohol, gelbe Nadeln. Schmp. 88° (6).

Thionyl-m-nitranilin, $C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{N=SO}\,{}^{1}_{3}$. Gelbe, flache Prismen vom Schmp. 63·5. Fast unlöslich in Petroläther. Durch Alkali oder heisses Wasser tritt Zersetzung ein zu SO_2 und m-Nitranilin (6, 3).

Benzaldehyd-m-nitrophenylthionaminsaures m-Nitranilin, $2C_6H_4NO_2NH_2$, SO_2, C_6H_5COH. Aus m-Nitranilin, Benzaldehyd und Thionyl-m-nitranilin in alkoholischer Lösung. Kleine, gelbe, in heissem Alkohol leicht lösliche Prismen; Schmp. 90—91°. Durch heisses Wasser erfolgt Zersetzung (6).

Thionyl-p-nitranilin, $C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{N=SO}\,{}^{1}_{4}$. Feine, gelbe oder gelbrothe, bei 70° schmelzende Nadeln, die durch Alkali und heisses Wasser Zersetzung erleiden; fast unlöslich in Petroläther (6, 3).

Benzaldehyd-p-nitrophenylthionaminsaures-p-Nitranilin, $2C_6H_4NO_2NH_2$, SO_2, C_6H_5COH. Gelbe, bei 95—96° schmelzende Krystalle (6).

Thionyl-o-toluidin, $C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{N=SO}\,{}^{1}_{2}$. Aus o-Toluidin und Thionylchlorid in Benzollösung (3, 6).

Hellgelbe Flüssigkeit von aromatischem Geruch, welche unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar ist; siedet unter 100 Millim. Druck bei 184°.

Thionyl-m-brom-o-toluidin, $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1\\ Br & 5\\ N=SO & 2\end{cases}$. Krystallisirt aus Ligroïn in grossen, gelbbraunen Rhomboëdern oder Prismen, die bei 50° schmelzen (22).

Thionyl-m-toluidin, $C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{N=SO}\,{}^{1}_{3}$. Entsteht auf Zusatz von 10 Grm. Thionylchlorid zu einer Auflösung von 10 Grm. m-Toluidin in 30 Grm. Benzol (3, 6).

Gelbe, bei 220° siedende Flüssigkeit, welche leicht von Aether, Benzol und Ligroïn aufgenommen wird; lässt sich zum Theil unzersetzt mit Wasserdämpfen übertreiben (6).

Thionyl-p-toluidin, $C_6H_4\langle{}^{CH_3}_{N=SO}\,{}^{1}_{4}$. Aromatisch riechende, bei 224° siedende, gelbe Flüssigkeit, welche beim Abkühlen erstarrt. Spec. Gew. bei 15° = 1·1685 (2, 3, 6).

Thionyl-p-toluidin condensirt sich mit Anilin oder Diphenylamin zu schwefelhaltigen Farbstoffen; mit Dimethylanilin unter Zusatz von Chlorzink liefert es Tetramethyltolyltriamidotriphenylmethan (23, 20).

Thionyl-m-brom-p-toluidin, $C_6H_3\begin{cases}CH_3 & 1\\ Br & 3\\ N=SO & 4\end{cases}$. Kleine, gelbbraune, aromatisch riechende Krystalle vom Schmp. 47°, die leicht löslich in Benzol, Aether und Petroläther sind. Gegen Wasser ist der Körper ziemlich beständig (22).

Thionyl-o-nitrotoluidin, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ NO_2 & 2 \\ N=SO & 4 \end{cases}$. Gelbe bis gelbbraune Nadeln, welche leicht löslich in Benzol und Aether sind, wenig in Petroläther. Schmp. 44° (22).

Thionyl-m-nitrotoluidin, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ NO_2 & 3 \\ N=SO & 4 \end{cases}$. Gelbrothe, leicht zersetzliche Krystalle vom Schmp. 38—39°; schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol und Aether (22).

o-Thionylxylidin, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ CH_3 & 2 \\ N=SO & 4 \end{cases}$. Bildet sich beim Erwärmen von 30 Grm. getrocknetem salzsaurem Xylidin mit 30 Grm. Thionylchlorid unter Zusatz von 400 Cbcm. Benzol. Gelbe, aromatisch riechende, in der Kälte erstarrende Flüssigkeit. Siedepunkt unter 20 Millim. Druck bei 131°. An feuchter Luft geht es in das Xylidinsalz der Thionaminsäure über; von Wasser wird es durch andauerndes Kochen zersetzt, lässt sich aber zum Theil unzersetzt mit Wasserdämpfen destilliren (24).

m-Thionylxylidin, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ CH_3 & 3 \\ N=SO & 4 \end{cases}$. Entsteht auf Zusatz von 20 Grm. Thionylchlorid zu einer Auflösung von 20 Grm. m-Xylidin in dem vierfachen Volum Benzol.

Hellgelbe, ölige Flüssigkeit, welche bei 238° siedet. Spec. Gew. bei 14° = 1·149; leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroläther. Bei längerem Kochen mit Wasser wird es zerlegt (24).

m-Xylidin und Benzaldehyd bewirken in der alkoholischen Lösung des m-Thionylxylidins eine Ausscheidung von:

Benzaldehyd-xylidinthionaminsaurem-m-Xylidin, $2C_6H_3(CH_3)_2NH_2$, SO_2, C_6H_5COH. Dünne, weisse, bei 98° schmelzende Prismen; leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Wasser, schneller Natronlauge bewirkt Zersetzung unter Abspaltung von Benzaldehyd (24).

Anisaldehyd-xylidinthionaminsaures-m-Xylidin, $2C_6H_3(CH_3)_2NH_2$, SO_2, $C_6H_4(OCH_3)COH$. Aus m-Thionylxylidin auf Zusatz von m-Xylidin und Anisaldehyd. Weisse Nadeln vom Schmp. 111° (24).

p-Thionylxylidin, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ CH_3 & 4 \\ N=SO & 2 \end{cases}$. Gewonnen durch Erwärmen von 20 Grm. Thionylchlorid mit 20 Grm. salzsaurem Xylidin bei Gegenwart von 140 Cbcm. Benzol (24).

Röthlichgelbe Flüssigkeit, welche unter 20 Millim. Druck bei 119° siedet, und bei —8° erstarrt.

Auf Zusatz von Benzaldehyd und p-Xylidin zu der alkoholischen Lösung des p-Thionylxylidins, bildet sich keine Thionaminsäure sondern Benzyliden-p-Xylidin, $C_6H_3(CH_3)_2N{:}CHC_6H_5$ (24).

Thionylfluorxylidin, $C_6H_2 \begin{cases} CH_3 & 1 \\ CH_3 & 3 \\ Fl & 4 \\ N=SO & 2 \end{cases}$. Durch Erhitzen von 10 Grm. salzsaurem Fluorxylidin mit 7 Grm. Thionylchlorid unter Zusatz von 20 Cbcm. Benzol dargestellt.

Gelbes, sich an der Luft bräunendes Oel von aromatischem Geruch; leicht löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther. Siedep. 142—144° unter 45 Millim.

Druck; kann fast unzersetzt mit Wasserdämpfen destillirt werden; von Alkalien wird es sofort zersetzt (24).

Thionylpseudocumidin, $C_6H_2(CH_3)_3N = SO$. Aus Pseudocumidin und Thionylchlorid.

Gelbe Flüssigkeit, die bei 246° siedet, unter 20 Millim. Druck bei 129°; erstarrt bei — 10°; Spec. Gew. bei 14° = 1·078; leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroläther; mit Wasserdämpfen flüchtig (24).

Benzaldehydpseudocumylthionaminsaures Pseudocumidin, $2C_6H_2(CH_3)_3NH_2$, SO_2, C_6H_5COH. Aus Thionylpseudocumidin und Benzaldehyd unter Zusatz von Pseudocumidin.

Kleine, weisse Prismen vom Schmp. 108° (24).

Zimmtaldehydpseudocumylthionaminsaures Pseudocumidin, $2C_6H_2(CH_3)_3NH_2$, SO_2, C_8H_7COH. Gelbe, bei 68° schmelzende Nadeln (24).

Thionylcumidin, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup C_3H_7 \\ \diagdown N = SO\end{matrix}$. Durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Cumidinchlorhydrat dargestellt.

Hellgelbes Oel, welches bei 156—158° siedet (unter 60 Millim. Druck); ist nicht unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig (24).

Thionylmesidin, $C_6H_2(CH_3)_3N = SO$. Flüssigkeit, welche bei 241° unter geringer Zersetzung siedet und bei — 11° erstarrt; spec. Gew. bei 14° = 1·121; gegen Wasser ausserordentlich beständig; lässt sich mit Wasserdämpfen unzersetzt destilliren (24).

Benzaldehydmesitylthionaminsaures Mesidin, $2C_6H_2(CH_3)_3NH_2$, SO_2, C_6H_5COH, fällt aus auf Zusatz von Benzaldehyd zu einer alkoholischen Lösung von Thionylmesidin und Mesidin.

Kleine Krystallnadeln vom Schmp. 88° (24).

Anisaldehydmesitylthionaminsaures Mesidin, $2C_6H_2(CH_3)_3NH_2$, SO_2, $C_6H_4(OCH_3)COH$. Weisse Nadeln, die bei 79·5° schmelzen (24).

Thionylnitromesidin, $C_6H(CH_3)_3 \cdot NO_2 \cdot N = SO$. Hellgelbe, bei 77° schmelzende Nadeln, welche von kaltem Wasser nur langsam zersetzt werden; leicht löslich in Benzol, schwerer in Petroläther und Alkohol (24).

Thionyldinitromesidin, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2N = SO$. Dunkelgelbe, glänzende Nädelchen, welche bei 127° schmelzen (24).

o-Thionylanisidin, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OCH_3 & 1 \\ \diagdown N = SO & 2\end{matrix}$, entsteht, wenn eine Mischung von 20 Grm. o-Anisidin und 150 Cbcm. Benzol nach Zusatz der berechneten Menge Thionylchlorid solange erwärmt wird, bis das zuerst ausgeschiedene salzsaure Anisidin wieder in Lösung gegangen ist.

Rothbraune, unter 65 Millim. Druck, bei 203° siedende Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt und bei längerem Kochen mit demselben zersetzt wird (7).

p-Thionylphenetidin, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup OC_2H_5 & 1 \\ \diagdown N = SO & 4\end{matrix}$. Hellgelb gefärbte, nadelförmige Krystalle, welche in Aether, Alkohol und Ligroïn leicht löslich sind und bei 32° schmelzen (7).

Thionyl-m-amidobenzoësäuremethylester, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup N = SO & 1 \\ \diagdown COOCH_3 & 3\end{matrix}$. Durch Kochen von 15 Grm. m-Amidobenzoësäuremethylester mit 12 Grm. Thionylchlorid in Benzollösung erhalten.

Gelbes Oel, unter 90—100 Millim. Druck bei 212° siedend; erstarrt zu Krystallen, welche bei 57° schmelzen; leicht löslich in Benzol und Aether, schwerer in Petroläther. Gegen Wasser ziemlich beständig (8).

Thionyl-m-amidobenzoësäureäthylester, $C_6H_4\langle{}^{N=SO\ 1}_{COOC_2H_5\ 3}$, entsteht beim Erwärmen einer Lösung von 8·4 Grm. Amidobenzoësäureäthylester in der 10fachen Menge Benzol mit 7 Grm. Thionylchlorid.

Gelbes, leichtflüssiges Oel, welches unter 105 Millim. Druck bei 195° siedet und einen aromatischen Geruch besitzt; mit Benzol, Aether, Ligroïn in jedem Verhältniss mischbar (8).

Thionylmonoamidoazobenzol, $C_6H_5N=N\cdot C_6H_4N=SO$, wird beim Erwärmen von trocknem salzsaurem Amidoazobenzol oder freiem Amidoazobenzol mit Thionylchlorid erhalten.

Rothviolette, stark glänzende, bei 113° schmelzende Nädelchen; leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwerer in Petroläther; wird von Anilin mit dunkelrother Farbe aufgenommen (25).

Thionylchrysoïdin, Thionyldiamidoazobenzol,



$$C_6H_5N=NC_6H_3\langle{}^{N=SO}_{N=SO}.$$

Aus salzsaurem Chrysoïdin und Thionylchlorid dargestellt, besser aus letzterem und freier Base. Rothe, schillernde Nadeln, welche bei 88° schmelzen und in Benzol leicht, schwerer in Petroläther löslich sind. Durch Wasser wird es zersetzt (25).

Thionyl-α-naphtylamin, $\alpha C_{10}H_7N=SO$, wird durch Erwärmen von 1 Mol. α-Naphtylamin in Benzol mit 1 Mol. Thionylchlorid gewonnen. Gelbe oder rothgelbe, bei 33° schmelzende Nadeln. Siedepunkt unter 100 Millim. Druck bei 226°; leicht löslich in Benzol, Aether, Alkohol, Ligroïn. Gegen Wasser beständig, zum Theil mit Wasserdämpfen flüchtig. Bei längerer Einwirkung von Wasser geht es über in Naphtylthionaminsäure, $C_{10}H_7N\langle{}^{SO_2H}_{H}$.

Auf Zusatz von 1 Mol. Benzaldehyd zu der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Thionyl-α-Naphtylamin und 1 Mol. α-Naphtylamin entsteht (26):

Benzaldehydnaphtylthionaminsaures-α-Naphtylamin, $2\alpha C_{10}H_7NH_2$, SO_2, $C_6H_5\cdot COH$. Bei 84° schmelzende Nädelchen (26).

Benzaldehydnaphtylthionaminsaures Anilin, $\alpha C_{10}H_7NH_2$, $C_6H_5NH_2$, SO_2, $C_6H_5\cdot COH$, in gleicher Weise aus Thionylnaphtylamin, Anilin und Benzaldehyd erhalten. Nadeln vom Schmp. 103° (26).

Thionyl-Nitro-$\alpha_1\alpha_2$-Naphtylamin, $C_{10}H_6\langle{}^{NO_2\ \alpha_1}_{N=SO\ \alpha_2}$. Rothgelbe, bei 89° schmelzende, in Benzol und absolutem Alkohol leicht lösliche Nadeln; schwer löslich in Aether und Ligroïn; wird von Wasser und verdünntem Alkohol schnell zersetzt unter Abspaltung von SO_2 (26).

Thionyl-α_1-α_2-nitronaphtylamin, $C_{10}H_6{}^{NO_2\ —\alpha_1}_{N=SO—\alpha_2}$. Gelbe, bei 134 bis 135° schmelzende Nadeln, welche leicht in Benzol und absolutem Alkohol löslich sind, schwer in Ligroïn (26).

Thionyl-β-Naphtylamin, $\beta C_{10}H_7N=SO$. Durch Erhitzen von 15 Grm. β-Naphtylamin, 150 Grm. trocknem Benzol und 12 Grm. Thionylchlorid erhalten.

Gelbe, aromatisch riechende Nadeln vom Schmp. 53°. Beim Erwärmen mit Wasser tritt Spaltung ein in β-Naphtylamin und SO_2 (26).

Aus Thionyl-β-naphtylamin, β-Naphtylamin und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung entsteht

Benzaldehydnaphtylthionaminsaures β-Naphtylamin, $2\beta C_{10}H_7NH_2$, SO_2, C_6H_5COH. Feine Nadeln vom Schmp. 112° (26).

Anisaldehydnaphtylthionaminsaures β-Naphtylamin, $2\beta C_{10}H_7NH_2$, SO_2, $C_6H_4(OCH_3)COH$. Gelbe, glänzende, bei 110° schmelzende Krystalle (26).

Thionyl-o-Brom-β-Naphtylamin, $C_{10}H_6BrN = SO$. Lange, gelbe Nadeln, die bei 118° schmelzen; leicht löslich in Aether, Benzol und absolutem Alkohol. Bildet mit Benzaldehyd und anderen aromatischen Aldehyden keine schwefelhaltigen Condensationsprodukte (26).

m-Thionylphenylendiamin, $C_6H_4\begin{cases} N = SO\ 1 \\ N = SO\ 3 \end{cases}$. Durch Einwirkung von 22 Grm. Thionylchlorid auf eine Lösung von 12 Grm. m-Phenylendiamin in wasserfreien Benzol erhalten.

Gelbe, bei 44° schmelzende Nadeln, die löslich in Aether, Petroläther und absolutem Alkohol sind. Durch Wasser, schneller durch Alkali Zerlegung in SO_2 und m-Phenylendiamin (27).

p-Thionylphenylendiamin, $C_6H_4\begin{cases} N = SO\ 1 \\ N = SO\ 4 \end{cases}$, wird aus salzsaurem p-Phenylendiamin und Thionylchlorid dargestellt. Gelbe, bis 5 Centim. lange, monokline Säulen vom Schmp. 115—116°. Leicht löslich in heissem Benzol, weniger in Aether, Ligroïn und absolutem Alkohol. Beim Erwärmen mit Wasser tritt Spaltung ein in SO_2 und p-Phenylendiamin (27).

Thionyl-m-toluylendiamin, $C_6H_3\begin{cases} CH_3\ 1 \\ N = SO\ 2 \\ N = SO\ 4 \end{cases}$. Gelbe Krystalle vom Schmp. 72—73°, die durch Wasser sehr leicht zersetzt werden (27).

Thionylbenzidin, $\begin{matrix} C_6H_4N = SO \\ | \\ C_6H_4N = SO \end{matrix}$. Entsteht durch Einwirkung von Thionylchlorid auf salzsaures Benzidin; die Reaction verläuft schneller bei Anwendung freier Base (27, 3).

Feine rothe Nadeln, welche bei 82° schmelzen; schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Benzol; wird leicht von Chloroform aufgenommen. Durch Wasser wird die Verbindung leicht zersetzt.

Thionyltolidin, $\begin{matrix} C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot N = SO \\ | \\ C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot N = SO \end{matrix}$. Aus Tolidin und Thionylchlorid. Rothviolette, glänzende, bei 90° schmelzende Nadeln, welche leicht löslich in Benzol sind, schwer in Petroläther (27).

Thionyldiamidostilben, $\begin{matrix} CH \cdot C_6H_4N = SO \\ \| \\ CH \cdot C_6H_4N = SO \end{matrix}$, erhalten aus Diamidostilben und Thionylchlorid. Rothe, glänzende, bei 201—202° schmelzende Nadeln; ziemlich beständig gegen Wasser; in Benzol und Chloroform schwer löslich, fast unlöslich in Petroläther (27).

Thionylthioanilin, $S\begin{cases} C_6H_4N = SO \\ C_6H_4N = SO \end{cases}$. Aus Thioanilin und Thionylchlorid.

Rothgelbe Prismen, welche bei 110° schmelzen und schon an der Luft Zersetzung erfahren. Natronlauge zerlegt die Verbindung in Thioanilin und schwefligsaures Natrium.

Thionylphenylhydrazon, $C_6H_5NH \cdot N = SO$. Entsteht aus Phenylhydrazin und Thionylchlorid (14, 13), sowie durch Einwirkung von Schwefel-

dioxyd auf eine bis ca. 75° erwärmte Lösung von Phenylhydrazin in Benzol (15, 13); ferner aus Thionylanilin und Phenylhydrazin (3, 13).

Darstellung. 1. Zu einer stark abgekühlten Mischung von 100 Grm. Phenylhydrazin (3 Mol.) und 500 Cbcm. wasserfreiem Aether fügt man langsam 42 Grm. Thionylchlorid (1 Mol.), welches im doppelten Volum Aether gelöst ist. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der feste Rückstand mit mässig warmem Wasser so lange gewaschen, bis Silbernitratlösung im Filtrat nur noch eine geringe Trübung bewirkt. Schliesslich wird die Masse einige Mal mit Alkohol gewaschen und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt (14).

2. In eine auf etwa 75° erwärmte Lösung von 20 Grm. Phenylhydrazin in der doppelten Menge Benzol wird 2 Stunden lang ein langsamer Strom von Schwefeldioxyd eingeleitet. Es entsteht eine rothgelbe Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten schon ein Theil des Hydrazons in Krystallen abscheidet. Zur Entfernung unveränderten Phenylhydrazins wird das Filtrat mehrfach mit verdünnter Essigsäure ausgeschüttelt. Der beim Abdestilliren des Benzols bleibende Rückstand wird mit kaltem Alkohol gewaschen und in heissem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Thionylphenylhydrazon aus (15).

3. Eine Lösung von Phenylhydrazin in Eisessig wird mit Wasser oder Alkohol verdünnt. Nachdem die berechnete Menge Thionylanilin hinzugefügt ist, wird durchgeschüttelt; es scheidet sich das gebildete Hydrazon entweder gleich oder nach dem Verdunsten des Alkohols aus (3, 13).

Thionylphenylhydrazon bildet dicke, schwefelgelbe Prismen, welche bei 105° schmelzen; es ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und heissem Alkohol; mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Während verdünnte Säuren fast ohne Einwirkung sind, bewirken concentrirte Säuren Spaltung in Hydrazinsalz und schweflige Säure; ebenso wirken Alkalien zersetzend (14, 13). Auf Zusatz von Brom zu einer ätherischen Lösung der Verbindung wird der Schwefel vollständig abgespalten und es scheidet sich sofort Diazobenzolperbromid aus:



$$C_6H_5NH\cdot N{:}SO + 4Br_2 + 3H_2O = C_6H_5NNBr_3 + H_2SO_4 + 5HBr.$$

Wird Thionylphenylhydrazin unter Kühlung mit Acetylchlorid versetzt, so entsteht neben Schwefel Diazobenzolchlorid, welches sich auch bildet durch Einwirkung von Thionylchlorid oder Phosphortrichlorid (13).

Bei starkem Erhitzen tritt Zerfall ein in Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, Phenyldisulfid, $(C_6H_5)_2S_2$, Stickstoff und Schwefeldioxyd.

Thionyl-o-tolylhydrazon, $o\cdot CH_3C_6H_4NH\cdot N = SO$. Schweres gelbes Oel (13, 15).

Thionyl-p-tolylhydrazon, $p\cdot CH_3C_6H_4NH\cdot N = SO$. Aus p-Tolylphenylhydrazin und schwefliger Säure. Krystallisirt aus Alkohol in langen, seideglänzenden, bei 112° schmelzenden Nadeln; mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig. Die Verbindung wird von Säuren schwer, leicht von Alkalien zerlegt (13, 15).

Thionyl-α-Naphtylhydrazon, $\alpha C_{10}H_7NH\cdot N = SO$. Durch Einwirkung von 1 Mol. Thionylchlorid auf 3 Mol. in Aether gelöstes α-Naphtylhydrazin erhalten.

Gelbrothe Blättchen, welche bei 100° schmelzen (13).

Thionyl-β-Naphtylhydrazon, $\beta C_{10}H_7NH\cdot N = SO$. Gelbrothe, bei 136—139° unter Zersetzung schmelzende Nadeln (13).

Thionylmethylphenylhydrazon, $C_6H_5NCH_3N = SO$. Beim Schütteln einer Lösung von α-Methylphenylhydrazin in verdünnter Essigsäure mit der berechneten Menge Thionylanilin scheidet sich das Hydrazon in Krystallen aus.

Schwefelgelbe Nadeln vom Schmp. 77° (13).

Thionyläthylphenylhydrazin, $C_6H_5NC_2H_5N = SO$. Aus Aethylphenylhydrazin und Thionylchlorid in ätherischer Lösung.

Gelbes, aromatisch riechendes Oel, welches mit Wasserdämpfen ohne Zersetzung flüchtig ist, von Säuren wenig verändert, von Alkalien leicht gespalten wird (14, 13).

Thionylisobutylphenylhydrazon, $C_6H_5N \cdot C_4H_9N = SO$. Durch Schütteln einer essigsauren Lösung von Isobutylphenylhydrazin mit Thionylanilin erhalten.

Gelbes Oel, von penetrantem Geruch (13).

Thionylbenzylphenylhydrazon, $C_6H_5NC_7H_7N = SO$, gewonnen durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzylphenylhydrazin in Benzollösung. Krystallisirt aus Ligroïn in dicken, gelben Prismen, welche bei 65° schmelzen (13).

Thionyläthylenphenylhydrazon, $C_2H_4(NC_6H_5N = SO)_2$, entsteht aus Aethylenphenylhydrazin bei Einwirkung von Thionylchlorid oder Thionylanilin

Glänzende, gelbe Blättchen vom Schmp. 121—123° (13).

Thionylthiophenylhydrazon, $S(C_6H_4NH \cdot N = SO)_2$. Wird eine alkoholische Lösung von Thiophenylhydrazin mit einer alkoholischen Lösung von Thionylanilin versetzt, so scheidet sich die Verbindung nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure beim Schütteln als krystallinisches, gelbes Pulver aus, welches bei 187° schmilzt; schwer löslich in siedendem Alkohol (28). J. ABEL.

Thonwaaren.*) Unter Keramik im engeren Sinne werden diejenigen Industriezweige begriffen, welche sich mit der Herstellung der verschiedenen Thonwaaren befassen. Das Wort Keramik wird abgeleitet von κέραμος, womit ein als Trinkgefäss benutztes Horn bezeichnet wurde. Später dehnte sich die Bedeutung jenes Wortes auf jedes irdene Gefäss und schliesslich auf die Thonindustrie selbst aus. Zweifellos gehören die Produkte der Töpferei nächst denen der Weberei zu den ältesten Erzeugnissen, welche der Mensch herzustellen verstand; denn sobald man anfing den Boden zu bearbeiten, musste man auf die plastischen Eigenschaften des Thones, welcher sich häufig in den obersten Schichten der Erdoberfläche findet, aufmerksam werden. Wie ausserordentlich weit diese Erkenntniss zurückreicht, geht sowohl aus den Sagen verschiedener

*) a) Bücher, Broschüren u. s. w. A. SALVÉTAT, Leçons de céramique, Paris 1857, 2 Bde. J. SCHLESINGER, der Bau der Ziegelbrennöfen, Berlin 1866. C. SCHLICKEYSEN, die Maschinen zum Pressen von Ziegeln, Röhren, Torf und Kohlen, Berlin 1866. P. LOEFF, Gründliche Anleitung zum Bau von Kalk-, Cement-, Gyps- und Ziegelöfen, Berlin 1870. P. LOEFF, Entwürfe zum Bau von Kalk-, Cement-, Gyps- und Ziegelbrennereien, Berlin 1870. Die Wienerberger Ziegelfabrik- und Baugesellschaft zur Zeit der Wiener Weltausstellung, Wien 1873. C. BISCHOF, die feuerfesten Thone, Leipzig 1876. R. KELLER, Ueber die Fabrikation und Anwendung feuerfester Steine, Aachen 1877. Ueber die Herstellung der Mauersteine aus granulirten Hochofenschlacken, Osnabrück 1877. P. RANDAU, die Fabrikation der Emaille und das Emailliren, Hartleben's Verlag 1880. R. GOTTGETREU, Physische und chemische Beschaffenheit der Baumaterialien, Berlin 1880/81, 2 Bde. L. WIPPLINGER, die Keramik, Hartleben's Verlag 1882. F. HERMANN, die Glas-, Porzellan- und Email-Malerei, Hartleben's Verlag 1882. W. SCHUHMACHER, die keramischen Thonfabrikate I u. II. mit einem Atlas, Weimar 1884. C. B. SWOBODA, die Farben zur Dekoration von Steingut, Fayence und Majolika, Hartleben's Verlag 1891. E. HEUSINGER VON WALDEGG, die Ziegel-, Röhren- und Kalkbrennerei, 4. Aufl., bearbeitet von P. KAYSER, Leipzig 1891/92, 2 Bde. F. LUTTSMER, das Email, Handbuch der Schmelzarbeit, Leipzig 1892. — b) Zeitschriften, einzelne Abhandlungen. Der Sprechsaal, Organ der Porzellan-, Glas- und Thonwaarenindustrie, herausgegeben von A. SCHMIDT in Coburg. — Die Thonindustrie-Zeitung, Organ verschiedener Vereine,

Völker hervor, wonach der Mensch von Götterhand aus dem Thone gebildet ist, wie auch aus Funden, welche man seit etwa drei Decennien an verschiedenen Orten Europas und Amerikas machte, und welche erkennen lassen, dass die Töpferkunst schon zu einer Zeit ausgeübt wurde, welche weit vor derjenigen liegt, wo sie in den assyrischen und ägyptischen Städten bereits einen bemerkenswerthen Grad der Ausbildung erreicht hatte.

I. Rohmaterialien.

Eintheilung, Zusammensetzung und Bildung,

Die zur Herstellung der verschiedenen Thonwaaren nothwendigen Rohmaterialien lassen sich nach ihren Eigenschaften und der Art ihrer Verwendung in 4 Gruppen theilen:

1. Plastische Substanzen (Thone), 2. nicht plastische (magernde) Substanzen Kieselsäure in ihren verschiedenen Formen als Quarz, Sand-, Feuerstein, Infusorienerde; Chamotte, gebrannter Thon, Ziegelmehl, Kalk; Kohlenklein, Sägespäne, Torf u. s. w.), 3. Flussmittel (Feldspath, Kalkstein, Schwerspath, Gyps, Phosphor saurer Kalk, Glasfritten, verschiedene Eisenschlacken u. s. w.), 4. Bestandtheile der Glasuren, Lüster und Farben (Quarz, Thon, Feldspath, Gyps, Kalk, Kryolith, Borsäure, Borax, Kochsalz, verschiedene Metalloxyde, Metalle u. s. w.).

1. Thone.

Eine präcise wissenschaftliche Definition für Thon lässt sich nicht geben. Der Thon bildet eine feine, erdige, etwas fettig anzufühlende Masse von vorzugsweise lichtgrauer, aber auch weisser, bläulicher, gelber, röthlicher und brauner Farbe. Der Thon ist im Striche glänzend, und haftet an der Zunge, seine Härte = 1, das spec. Gew. 1·8—2·2, durch Schwefelsäure wird er vollständig zersetzt; er vermag bedeutende Mengen Wasser, sowie auch Oel aufzunehmen und wird dadurch plastisch. Ferner zeigen die Thone eine sehr bedeutende Wasserdichtigkeit (»Wasserhärte«) und beim Anhauchen einen eigenthümlichen Geruch. Durch starkes Glühen gehen die Eigenschaften verloren, der Thon schwindet, wird hart und klingend, erweicht in Wasser nicht mehr und seine Unlöslichkeit in Säuren wird bedeutend erhöht.

Die Thone bestehen aus der eigentlichen Thonsubstanz (wasserhaltige, kieselsaure Thonerde), accessorischen Bestandtheilen oder Flussmitteln, als Kalkerde, Eisenoxyd, Magnesia, Alkalien, und aus mechanischen Beimengungen wie Sand, Schluff, kohlige Substanzen, manchmal auch Schwefelkies, Gyps, Glimmer, Titaneisen u. s. w. Nach Aron (1) ist die Thonsubstanz

---

herausgegeben von Seger und Aron. — Thonwaaren-Industrie, Organ des Hauptverbandes der selbstständigen Töpfermeister und Ofenfabrikanten, herausgegeben von Friedr. Ehlers, Bunzlau. — Der Thonwaarenfabrikant, Organ des schweizerischen Zieglervereins, herausgegeben von Bührerr, Konstanz. — Deutsche Töpfer- und Zieglerzeitung, Organ der Ziegeleiberufsgenossenschaft, herausgegeben von Friedr. Hoffmann, Berlin. — Notizblatt des Vereins für Fabrikation von Ziegeln, herausgegeben von Türrschmiedt. — Muspratt, Encyklopädisches Handbuch der technischen Chemie, III. Aufl. 1879, Bd. 6. Art.: Thonwaarenindustrie von B. Kerl. A. Michaelis, Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie, V. Aufl. 1889, Abtheilung 4, Art.: Aluminium, pag. 80, Thon, und pag. 272 Thonwaaren. Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von v. Fehling und Kolbe, Bd. 8, Art.: Thon, pag. 781 und Thonwaaren, pag. 767.

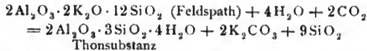
1) Notizblatt, Bd. 9, pag. 167. 2) Bischof, pag. 8. 3) Journ. f. prakt. Chem., Bd. 31, pag. 129. 4) Ibid., Bd. 57, pag. 65. 5) Dingler's Polyt. Journ., Bd. 159, pag. 54; Bd. 161, pag. 208 u. 291; Bd. 167, pag. 29. 6) Türrschmiedt's Notizblatt, Bd. 12, pag. 252. 7) Chemisches Centralblatt 1874, pag. 694. 8) Notizblatt, Bd. 1, pag. 130 u. 153. 9) Muspratt, Bd. 6, pag. 1312. 10) Wagner's Jahresber. 1874, pag. 573. 10) Notizblatt, Bd. 9, pag. 167. 11) Ibid., pag. 339. 12) Ibid., Bd. 10, pag. 131. 13) Thonindustrie-Zeitung 1877, pag. 457. 14) Muspratt, Bd. 6, pag. 1329. 15) Dingler's Polyt. Journ. l. c. und Bd. 169, pag. 353 u. 455,

in ihren kleinsten Theilchen kugelförmig gestaltet; er konnte dies unter dem Mikroskop bei 760 facher Vergrösserung an Grünstadter Thon beobachten, und wo grössere Zusammenhäutung von Körperchen stattfand, zeigte das Ganze einen fischrogenartigen Charakter. Aehnliche Beobachtungen machte EHRENBERG am gebrannten Porzellan. In der Natur bildet die kieselsaure Thonerde krystallisirt als solche verschiedene Mineralien, z. B. den Andalusit, Chiastolith, Cyanit, Cimolit, Kollyrit. Sehr viel bedeutender aber ist ihr Vorkommen in Verbindung mit anderen Silicaten, so mit den Alkalisilicaten in den Feldspathen und Glimmerarten, mit den Silicaten des Kalkes, der Magnesia, des Eisens und Mangans in den Granaten und mit Kalk-, Baryt- und Alkalisilicaten in den Zeolithen. Diese thonerdehaltigen Mineralien und in erster Linie der einen Gemengtheil des Granits, Porphyrs und ähnlicher Gesteine bildende Feldspath liefern bei ihrer Verwitterung den Thon, indem durch die Wirkung von Wasser und Kohlensäure, durch bald oxydirende, bald reducirende Einflüsse die Alkalien, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Manganoxydul in Lösung gebracht und fortgeführt wurden. Aus der Verschiedenheit des Muttergesteins und dem grösseren oder geringeren Grade der Verwitterung erklären sich die Verschiedenheiten in den Eigenschaften der zurückgebliebenen Thone. Indessen werden diese auch noch beeinflusst durch mechanische Einwirkungen auf das ursprüngliche Gestein, wie starke Temperatur differenzen und Abschleifung beim Fortführen durch Wasser; auf solche Ursachen ist die Anwesenheit von Sand und Schluff (Mineralstaub) in den verschiedensten Feinheitsgraden in der Thonsubstanz zurückzuführen. Unmittelbar nachzuweisen ist das Muttergestein übrigens nur bei den Kaolinen, welche darin vorkommen (2). Die Zusammensetzung der eigentlichen Thonsubstanz, wie sie in den Kaolinen enthalten ist, wird von verschiedenen Chemikern verschieden angegeben. FORCHHAMMER kommt auf Grund seiner Analysen zu dem Schlusse, dass der durch Schwefelsäure zersetzbare Antheil des Kaolins ein wasserhaltiges Thonerdesilicat von der Formel Al_2O_3, $2SiO_2 + 2H_2O$, also ein basisches ($\frac{3}{4}$) Silicat sei. Da von den beiden Molekülen Wasser des Kaolins das eine erst bei langem und stärkerem Erhitzen entweicht, so dürfte dieses als chemisch gebunden zu betrachten, und die Formel der Thonsubstanz in $H_2Al_2Si_2O_8 + H_2O$ umzuändern sein. BROGNIART und MALAGUTI (3) berechnen nach ihren Untersuchungen die gleiche Formel, finden aber auch Kaoline mit weniger Kieselsäure und solche, die nach der Formel $2Al_2O_3$, $3SiO_2 + 4H_2O$ zusammengesetzt sind. FRESENIUS (4) gelangt bei der Untersuchung von fünf nassauischen Pfeifen-Thonen zu der Ansicht, dass die Thonsubstanz ein neutrales Silicat von der Formel Al_2O_3, $3SiO_2 + 2H_2O$ sei. Indessen bekennen sich BISCHOF (5) und SEGER (6) ebenfalls zu der FORCHHAMMER'schen Auffassung. Der bei der Verwitterung des Feldspathes sich abspielende chemische Vorgang lässt sich leicht durch chemische Gleichungen darstellen, indessen entbehren dieselben des wissenschaftlichen Werthes, solange die Zusammensetzung der Thonsubstanz nicht mit Sicherheit festgelegt ist. Als Beispiel mag die von BROGNIART und MALAGUTI gegebene Gleichung für die Zersetzung des Feldspathes unter Einwirkung von Wasser und

---

Bd. 170, pag. 43; Bd. 194. pag. 420. 16) Ibid., Bd. 191, pag. 59. 17) Thonindustrie-Zeitung 1877, pag. 131 u. 139. 18) DINGLER's Polyt. Journ., Bd. 165, pag. 38. 19) Ibid., Bd. 192, pag. 117. 20) WAGNER's Jahresber. 1862, pag. 381. 21) Thon-Industrie-Zeitung 1877, pag. 367 u. 423. 22) WAGNER's Jahresb. 1861, pag. 89. 23) Die feuerfesten Thone, pag. 61, u. BÖCKMANN, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 3. Aufl., Bd. 1, pag. 597. 24) Notizblatt, Bd. 10, pag. 226. 25) Thonindustrie-Zeitung 1877, pag. 272, 282, 288, 296, 305 u. 313, auch BÖCKMANN l. c., pag. 617. 26) Notizblatt, Bd. 9, pag. 364, s. auch die feuerfesten Thone, pag. 76 u. BISCHOF in DINGL. Polyt. Journ., Bd. 161, pag. 296. 27) DINGLER's Polyt. Journ., Bd. 200, pag. 110 u. 289, die feuerfesten Thone, pag. 36 u. ff. 28) Thonindustrie-Zeitung 1877, pag. 272, 334 u. 363. 29) DINGLER's Polyt. Journ., Bd. 198, pag. 397. 30) F. FISCHER, DINGL. Polyt. Journal, Bd. 282, pag. 242 u. ff. 31) DINGLER's Polyt. Journ., Bd. 169, pag. 193. 32) DINGLER's Polyt. Journ., Bd. 174, pag. 292. 33) DINGLER's Polyt. Journ., Bd. 159, pag. 54; Bd. 161, pag. 208 u. 291; Bd. 169, pag. 455; Bd. 170, pag. 43; Bd. 197, pag. 438 u. 525. 34) Ibid., Bd. 191, pag. 59, 150 u. 229; Bd. 197, pag. 268. 35) Dessen Abhandlung in BÖCKMANN, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 3. Aufl., Bd. 1, pag. 619. 36) DINGLER's Polyt. Journ., Bd. 28, pag. 421. 37) Jahrb. für Berg- und Hüttenwesen Sachens 1879, pag. 17. 38) DINGLER's Polyt. Journ., Bd. 226, pag. 196. 39) Die Glasfabrikation, pag. 78. 40) Sprech-

Kohlensäure dienen; es wird dabei angenommen, dass der Thonsubstanz die Formel $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + 4H_2O$ zukomme.



$$2Al_2O_3 \cdot 2K_2O \cdot 12SiO_2 \text{ (Feldspath)} + 4H_2O + 2CO_2$$
$$= \underset{\text{Thonsubstanz}}{2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O} + 2K_2CO_3 + 9SiO_2$$

Eine Bildung von Kaolin durch Verwitterung eines Porphyrs von Muldenstein wies REICHARD (7) nach. In der ersten Tabelle ist das Ergebniss der mechanischen, in der zweiten das der chemischen Untersuchung des Porphyrs (*a*), des ersten Produktes der Verwitterung (*b*) und des Endproduktes derselben, des Kaolins (*c*) mitgetheilt.

	a		*b*		*c*	
Grober Sand	33·95		22·56		2·48	
Feiner Sand	36·20	78·05	37·40	72·11	28·52	49·42
Feinster Sand	7·90		12·15		18·42	
Thon	9·27		12·26		20·51	
Feiner Thon	7·46	21·95	8·55	27·89	17·69	50·58
Feinste schwebende Theile	5·22		7·08		12·38	

	a	*b*	*c*
Kieselsäure	77·48	75·73	76·48
Thonerde	17·10	21·92	21·58
Eisenoxyd	2·83	0·98	0·97
Manganoxydul	0·84	0·18	0·17
Kalk	0·38	0·27	0·25
Magnesia	0·10	0·10	0·07
Kali	1·03	0·55	0·16
Natron	0·13	0·08	0·01
Phosphorsäure	Spur	—	—

Hieraus ist ersichtlich, dass sich mit zunehmender Verwitterung der Gehalt an Kieselsäure nicht wesentlich ändert, die Menge der Thonerde steigt, während Eisenoxyd, Manganoxydul, Kalk, Magnesia und insbesondere die Alkalien sich stark verringern.

Die Schwankungen in der Zusammensetzung der Thone können sich soweit erstrecken, dass sich einerseits reine Thonsubstanz (Kaolin), anderseits fast reiner Quarzsand bildet, welcher nur noch wenig Thon enthält. Nach BROGNIART kann man annehmen, dass der Kieselsäuregehalt zwischen 55 und 75 %, der Thonerdegehalt zwischen 25 und 35 % schwankt.

In geologischer Hinsicht lassen sich die Thone in zwei Gruppen theilen:

---

saal 1892, pag. 1095 u. 1118. 41) COWEN in DINGL. Polyt. Journ., Bd. 174, pag. 283. 42) Ibid., Bd. 154, pag. 176. 43) MUSPRATT, Bd. 6, pag. 1299. 44) FISCHER, Handbuch der chemischen Technologie 1893, pag. 790. 45) Ann. der Phys. u. Chem., Bd. 39, pag. 106. 46) Ibid., Bd. 150, pag. 386. 47) WAGNER's Jahresber. 1857, pag. 204; 1865, pag. 439. 48) WAGNER's Jahresb. 1885, pag. 601. 49) Ibid. 1873, pag. 491. 50) Thonindustrie Zeitung 1877, pag. 163. 51) Ibid. 1877, pag. 338. 52) Journ. f. prakt. Chem., Bd. 41, pag. 286. 53) DINGLER's Polyt. Journ., Bd. 110, pag. 103; Bd. 111, pag. 274; Bd. 112, pag. 45; Bd. 113, pag. 113; Bd. 115, pag. 367; Bd. 163, pag. 449; Bd. 179, pag. 451; Bd. 194, pag. 163, und WAGNER's Jahresber. 1888, pag. 797. 54) WAGNER's Jahresber. 1888, pag. 797. 55) DINGLER's Polyt. Journ., Bd. 192, pag. 412. 56) Ibid., Bd. 212, pag. 528. 57) WAGNER's Jahresber. 1863, pag. 427 u. 428; MUSPRATT, Bd. 6, pag. 1296. 58) WAGNER's Jahresber. 1874, pag. 608. 59) Journ. of the Society of Chemical Industry 1891, pag. 417. 60) MUSPRATT, Bd. 6, pag. 1575. 61) Thonindustriezeitung 1877, pag. 213. 62) STRACK, ibid., pag. 263, 273 und 280. 63) SEGER, ibid., pag. 174 u. 250. 64) J. FISCHER, DINGL. Polyt. Journ., Bd. 153, pag. 157. 65) Nach gefälliger Privatmittheilung der Emaillir- und Stanzwerke FRANZ ULLRICH Söhne in Annweiler (Pfalz). 66) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses 1884, pag. 104. 67) Polyt. Centralblatt 1866, pag. 164. 68) BÖCKMANN, 3. Aufl., Bd. 1, pag. 627.

solche, welche sich noch am Orte ihrer Entstehung auf ihrem Muttergestein befinden, Ur- oder Primitiv-Thone, die reinsten Varietäten bezeichnet man als Kaoline; und solche Thone, welche durch Wasser von ihrer Bildungsstätte weggeführt wurden und sich aus dem Wasser wieder absetzten. Diese angeschwemmten Thone bezeichnet man als eigentliche oder plastische Thone, sie finden sich in tertiären Gebilden, namentlich in der Braunkohlenformation.

Diese geologische Eintheilung behält auch TÜRRSCHMIEDT (8) bei, er unterscheidet aber bei den plastischen Thonen nochmals drei Unterabtheilungen: 1. Die eigentlichen plastischen Thone, welche arm an Flussmittel (Kalk, Eisenoxyd, Alkalien) sind und das Eisen fast nur in Form von Schwefelkies enthalten, sehr bildsam sind, sich schwer mit Wasser verbinden und dasselbe beim Trocknen ebensoschwer wieder verlieren. Diese strengflüssigen Thone eignen sich besonders zur Fabrikation von Steinzeug, Steingut und feuerfesten Steinen. 2. Die Töpferthone, welche mehr Flussmittel als die vorhergehende und weniger als die nachfolgende Gruppe enthalten; eine magnesiahaltige Varietät derselben ist die Walkerde. 3. Die gemeinen Thone, welche am meisten Flussmittel, insbesondere Eisenoxyd und kohlensauren Kalk enthalten; sie dienen hauptsächlich zur Fabrikation von gebrannten Steinen, welche der Luft und dem Wasser widerstehen sollen. Steigt der Kalkgehalt in den gemeinen Thonen über eine gewisse Grenze, so wird der Thon als Mergel bezeichnet. Nicht zu kalkreiche Mergel werden bei der Ziegelfabrikation benutzt.

Anders und zwar nach der Menge des vorhandenen Flussmittels und dem Grade der Schmelzbarkeit klassificirt BRONGNIART die Thone. Derselbe unterscheidet unschmelzbare Thone, feuerfeste Thone und schmelzbare Thone. Die Thone der ersten Gruppe schmelzen nicht in Feuerungen, deren Temperatur nicht die Schmelzhitze des Schmiedeeisens erreicht. Ihr Feuerfestigkeitscoëfficient beträgt 10—14 und darüber. Hierher gehören die reineren Steinkohlenthone und der Kaolin, das Material für die Porcellanfabrikation. Die feuerfesten Thone sind insoweit schwer schmelzbar, dass sie bei andauernder heller Rothglut nicht erweichen, doch wechselt ihre Feuerbeständigkeit sehr mit der Qualität. Der Feuerfestigkeitsquotient beträgt bei den strengflüssigen Arten 5, geht aber bei leichter schmelzbaren bis auf 1 zurück. In diese Gruppe gehören die eigentlichen oder plastischen Thone, sowie die Pfeifenthone. Letztere sind sehr bildsam und zäh, brennen sich weiss oder gelblich und werden zu Pfeifen, Steinzeug, Steingut und feuerfesten Waaren verwendet. Unter die schmelzbaren Thone mit einem Feuerfestigkeitsquotienten unter 1 rubriciren: der Töpferthon, welcher beträchtliche Mengen Eisenoxyd und kohlensauren Kalk (6 § und darüber) enthält. Er braust, wenn auch schwach, mit Säuren; je nach der Menge des ihm beigemengten Flussmittels erweicht er bei höherer Temperatur mehr oder minder vollständig und schmilzt bei sehr hohen Temperaturen zu einer glasigen Schlacke. Beim Brennen ändert er die Farbe in gelb oder roth. Er wird zur Herstellung des ordinären Töpfergeschirrs und der ordinären Fayence verwendet. Der Ziegelthon ist ein mit bis zu $\frac{1}{4}$ Sand gemengter eisenhaltiger Thon, welcher bis zu 25 § Kalk enthält und in welchem das Verhältniss von Kieselsäure zu Thonerde etwa 3:1 beträgt. Der Ziegelthon ist meist roth oder rothbraun gefärbt, behält die rothe Farbe beim Brennen, zertheilt sich leicht in Wasser, ist bildsam, aber mit mehr oder weniger fremden Substanzen untermengt; er braust mit Säuren und wird, wie sein Name sagt, hauptsächlich zur Ziegelfabrikation verwendet. Der Lehm (Löss) ist ein eisenschüssiger, kalkhaltiger Thon, untermengt mit 60—95 § Sand und sonstigen Substanzen, er kommt verschieden gefärbt vor, brennt sich aber roth und braust mit Säuren. Für die Ziegelfabrikation ist er von geringerem Werthe als der eigentliche Ziegelthon. Der Thonmergel, welcher 50—75 Thle. Thon, 25—50 Thle. kohlensauren Kalk und bis zu 5 Thln. Sand enthält, bildet mit Wasser eine plastische Masse, brennt sich hart und kann für Fayence und ordinäre Töpferwaaren Verwendung finden. Noch höher im Kalkgehalte ist der Kalkmergel, welchen man selten allein verarbeitet, sondern meist mit kalkarmen Thonen mischt, die dann die Glasur leichter annehmen. Ausserdem gehören noch zu den schmelzbaren Thonen der sogen. Schluff, ein inniges Gemenge von Thon und Mineralstaub, welcher als Zersetzungsprodukt des Glimmers anzusehen ist und die magnesiahaltige Walkerde, wahrscheinlich durch Verwitterung des Diorits und Dioritschiefers entstanden.

Eine andere Eintheilung der Thone, auf welche hier nur hingewiesen werden soll, rührt von SENFFT (9) her und gründet sich auf die An- und Abwesenheit von den verschiedenen Thonsorten beigemengten Substanzen (organische Stoffe, Eisenoxyd, Kalk u. s. w.), berücksichtigt also den Reinheitsgrad der Thone.

Wie man sieht, existirt bis jetzt noch keine Eintheilung der Thone, welche gestattet, an der Hand scharfer Merkmale eine Unterscheidung der verschiedenen Thonsorten vorzunehmen. SEGER (10) hat aber versucht, die bei der Schlämmanalyse sich ergebenden Bestandtheile der Thone durch Bestimmung des Durchmessers der einzelnen Körner genauer zu präcisiren und damit auch für die Eintheilung der Thone eine sichere Basis zu schaffen. Man bezeichnet nach ihm mit Thonsubstanz Korngrössen unter 0·01 Millim., als Schluff 0·02 bis 0·01, als Staubsand 0·04—0·02, als feinen Sand 0·2—0·04 und als groben Sand alle Bestandtheile, welche eine Korngrösse über 0·2 Millim. haben.

Von accessorischen Bestandtheilen sind in den Thonen Kalk bis zu 25 %, Magnesia meistens in geringen Mengen, manchmal jedoch bis zu 35 %, Eisenoxyd bis zu 20 %, Alkalien bis 5 % und Kohlensäure bis zu 18 % enthalten. Je nach der Verwendung der Thone können diese Bestandtheile nachtheilig wirken, wie z. B. bei der Fabrikation feuerfester Produkte oder sie müssen, wenn sie fehlen, zugesetzt werden, so das Alkali zum Porcellanthon.

Die im Thone enthaltenen mechanischen Beimengungen lassen sich von ersterem durch Abschlämmen trennen.

Physikalische Eigenschaften der Thone.

Plasticität und Schwindung. Unter Plasticität oder Bildsamkeit der Thone versteht man die Eigenschaft derselben, mit Wasser einen formbaren Teig zu geben. Diese werthvolle Eigenschaft kommt mit Ausnahme der wasserhaltigen kieselsauren Magnesia (Meerschaum) keinem Silicat in gleicher Weise zu. In engster Beziehung zur Plasticität steht die Schwindung, womit die Fähigkeit der Thone, sich beim Trocknen und Brennen zusammenzuziehen, bezeichnet wird. Sowohl Thonerdehydrat wie Kieselsäurehydrat nehmen im gallertigen Zustande eine grosse Menge Wasser auf und vermögen dann Sand oder andere pulverige Substanzen in beträchtlicher Quantität einzuhüllen. Entfernt man dieses Wasser durch Trocknen, so schrumpft die Masse zusammen, es tritt Schwindung ein. Sowohl beim Trocknen des Thones an der Luft, wie auch beim Brennen rücken die Thontheilchen näher aneinander und auch die begleitenden Gemengtheile werden zusammengezogen. Es erfolgt damit Vermehrung der Dichtigkeit und Verminderung des Volumens. So verschieden die Plasticität der Thone ist, welche jedenfalls mit dem Grade der Verwitterung und vielleicht auch der Bildung von Thonerdehydrat zunimmt, so verschieden ist auch ihre Aufnahmefähigkeit für Wasser. Während die mageren Thone gern Wasser aufnehmen und leicht plastisch werden, ist dies bei fetten nicht der Fall. Plastisch gewordener Thon wird durch Bearbeiten weicher, fetter Thon steifer. Sehr viele fette Thone zeigen die Erscheinung der »Wassersteife«, welche sich darin äussert, dass sie nach Aufnahme eines gewissen Wasserquantums nicht mehr fähig sind, noch weiter Wasser aufzunehmen; in solchem Zustande wird der Thon gewöhnlich auf den Thonlagern gefunden. Magerkeit (kurzes Wesen) eines Thones wird mehr durch Schluff als durch Sand verursacht; ein sandreicher Thon kann doch fett sein, dagegen ist es ein schluffreicher nie. Sand und Schluff zusammen beeinflussen die Fettigkeit und Magerkeit der Thone und lassen diese bald länger, bald kürzer erscheinen.

Die Versuche, welche ARON (10) mit möglichst reiner Thonsubstanz angestellt hat, führen ihn zu der Annahme, dass Plasticität sowohl wie Schwindung durch die wasserhaltigen Thonerdesilicate verursacht werden. Er fand auch, dass die Schwindung bis zu einem bestimmten Punkte genau dem Wasserverluste entspricht, dann aber plötzlich und zwar in dem Momente aufhört, wo die einzelnen Thontheilchen sich gegenseitig berühren. ARON bezeichnet diesen Punkt als Schwindungsgrenze. Das bis dahin entweichende Wasser wird Schwindungswasser, das später entweichende Porenwasser und die Summe beider Gesammtwasser genannt. Durch Berechnung findet ARON ferner, dass die kubischen Schwindungen eines Teiges aus Thonsubstanz gleich sind dem Volumen des verdunsteten Wassers. Die Schwindung erfolgt nach allen Dimensionen im gleichen Verhältniss und das Porenverhältniss am trockenen Thon ist constant, also unabhängig von der im Teige ursprünglich enthaltenen Menge Wasser. Je fetter ein Thon ist oder je mehr Wasser er aufzunehmen vermag und dadurch sein Volumen vergrössert, um so mehr schwindet er, aber das Porenwasser nimmt damit nicht zu, d. h. es bilden sich bei dem fetten Thon keine grösseren oder mehr Poren. Aus der bereits früher angeführten Anschauung ARON's, wonach die kleinsten Theilchen des Thones von kugelförmiger Gestalt seien, wird gefolgert, dass sich in einem plastischen Thonteige eine Menge in gleichem Abstand befindlicher, in Wasser suspendirter Kügelchen befinden, welche sich das Gleichgewicht halten. Dieser Abstand ist so klein, dass die Anziehungskraft der Kügelchen auf einander bereits erheblich ist, dass sich zwischen ihnen ein System von Capillaren bildet, welches der Fortbewegung des Wassers durch Druck einen so bedeutenden Widerstand entgegensetzt, dass weder die Anziehungskraft der Kügelchen unter einander noch der Niedertrieb derselben in vertikaler Richtung das Wasser durch die Röhren zu drängen vermag. Die Plasticität beginnt erst mit einem gewissen Abstand der Kügelchen sich zu zeigen und hört auch bei einer bestimmten Entfernung derselben auf. Beim Schwinden zieht sich in den Capillaren das Wasser in dem Maasse, als an der Oberfläche Verdunstung stattfindet, aus dem Inneren der Thonmasse herauf, die Kügelchen nähern sich so lange, bis sie aufeinander stossen und nur noch in den Zwischenräumen der Kugeln Platz für das Porenwasser vorhanden ist. Bei der Magerung des Thones umhüllen die Thonkügelchen die unregelmässig geformten Körper. Auch hinsichtlich des Einflusses von Zusätzen auf das Schwinden hat ARON (11) Versuche angestellt. Er mischte geschlämmte Thonsubstanz mit sehr feinem, stark glimmerhaltigem Staubsand und fand, dass, wenn man von demselben Wassergehalt des Teiges in Volumtheilen ausgeht, bei progressiver Magerung eines Thones die Schwindung bis zu einem bestimmten Punkte zu- und die Porosität abnimmt. Man bezeichnet dies als Punkt der grössten Dichtigkeit der Masse. Treibt man die Magerung weiter, so wird bei gleichem Wassergehalt die Schwindung wieder grösser, die Porosität kleiner. Auch die Schwindung gemagerter Thone im Ofenfeuer hat ARON (12) bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und gefunden, dass eine mit Quarzsand gemagerte Masse bereits bei dunkler Rothglut grösseres Volumen hat als in getrocknetem Zustande und von einem gewissen Grade der Magerung an eine solche Masse ihr Volumen um so mehr vergrössert, je stärker sie gebrannt wird. Wurde kohlensaurer Kalk als Magerungsmittel verwendet, so zeigte sich, dass dieser, in bestimmter Menge und feiner Korngrösse dem Thone beigefügt, die Schwindung im Ofenfeuer auf ein sehr geringes Maass herabsetzt, wodurch dem Scherben eine gewisse Unveränderlichkeit der Porosität Ausdehnung und innerhalb ziemlich weiter Temperaturgrenzen gegeben wird. Nach Untersuchungen von SEGER (13) können übrigens Thone nahezu gleicher Zusammensetzung verschieden plastisch sein.

In enger Beziehung zur Plasticität steht die Bindekraft oder das Bindevermögen der Thone, das ist die Fähigkeit derselben mit Wasser angerührt, andere pulverförmige oder auch grobkörnige Substanzen aufzunehmen und nach dem Trocknen eine Substanz von bestimmter mechanischer Festigkeit zu geben.

Struktur. Hat sich der Thon aus dem Wasser in kurz andauernden Absätzen niedergeschlagen, so zeigt er im Allgemeinen eine plane Parallelstruktur, d. h. eine solche, welche mit der Richtung der Schichtung parallel läuft. Die Schichten finden sich von grosser Mächtigkeit bis zu dünnen Blättern und sind im letzten Falle von Schieferung kaum zu unterscheiden. Zu den deutlich ge-

schichteten Thonen gehören die Thonschiefer und Schieferthone, eingetrocknete Thone, welche bald hart und fest, ohne merkliche Plasticität, bald weich als sogen. Letten vorkommen. Hat hingegen das Absetzen des Thones lange Zeit angedauert und unterbrochen stattgefunden, so erscheinen dieselben massig bei nahezu gleichmässiger Beschaffenheit. Abgesehen vom Kaolin, besteht der Thon aus Sand, Schluff und eigentlicher Thonsubstanz, welche sich durch Schlämmen nicht mehr zerlegen lässt. Die Beimengungen von Sand und Schluff geben dem Thon wechselnde Eigenschaften, und durch ihr wechselndes Verhältniss entstehen die verschiedenen Thonvarietäten; überwiegt der Schluff, so entsteht die Schlufferde, überwiegt der Sand, so nennt man das Produkt Lehm, bei vorwiegender Thonsubstanz Thon. Bei den ersten beiden Varietäten beträgt das thonige Bindemittel oft nur einige Procente und trotzdem zeigt die Masse plastischen Charakter. Vom Sand unterscheidet sich der Lehm durch seine Plasticität und seinen grösseren Wassergehalt, er wird durch mechanische Bearbeitung und Lagern in feuchtem Zustand weicher und zeigt diese Eigenschaften noch bis zu einem Sandgehalt von 96%. Die Menge des dem Thone beigemengten Sandes und Schluffes bewirkt die Fettigkeit oder Magerkeit des Thones, welche Bezeichnung sich aber nicht mit lang oder kurz deckt. Der Schluffgehalt verursacht besonders das Kurzwerden der Thone, weniger der Sandgehalt, und schluffarme Thone können bei grösserem Sandgehalt dennoch lang sein.

Homogenität. Für die Herstellung keramischer Produkte bedarf man eines möglichst homogenen Thones, welcher ohne fremde Einschlüsse, ohne Geäder, von möglichst gleichmässiger Farbe und dichter Struktur ist. Alle vorbereitenden Arbeiten, welche mit dem Thon vorgenommen werden, haben die Erzielung möglichster Homogenität zum Zweck, weil dadurch die chemische Wirkung der Einzelbestandtheile aufeinander gefördert wird. Nur bei feuerfesten Massen ist ein gewisser Grad von Ungleichmässigkeit der Thonmasse erwünscht, um die gegenseitige chemische Wirkung der Bestandtheile zu verzögern. Im übrigen wirkt mangelnde Homogenität immer nachtheilig auf das herzustellende Produkt. Fetter Thon lässt sich nur schwierig gleichmässig bearbeiten, doch gelingt es durch Zugabe passender Magerungsmittel, einen homogenen Thon herzustellen. Der Sand wirkt bei der Bearbeitung der Thone fördernd, Schluff dagegen nachtheilig auf die Homogenität.

Wasserhärte. Solche Thone, welche beim Anhauchen den charakteristischen Thongeruch geben, zeigen grosse Wasserundurchlässigkeit; diese Eigenschaft geht aber beim starken Glühen des Thones verloren.

Hartbrennen. Beim Brennen der Thones entweicht auch das chemisch gebundene Wasser, die Thonerde geht in die dichte unlösliche Form über und auch die Dichte des Thones selbst und seine Härte erfahren eine bedeutende Steigerung. Letztere Eigenschaft nimmt so bedeutend zu, dass der gebrannte Stein am Stahle Funken giebt. Die verschiedenen Thonsorten brennen sich bei gleicher Temperatur verschieden hart und erfordern demgemäss zur Erreichung der grössten Härte verschieden hohe Temperaturen. Pulverisirt man gebrannten Thon, so wird derselbe, mit Wasser angerührt, nicht wieder plastisch.

Die Wärmeleitung der Thone ist gering und es ist deshalb von Reisenbichler (14) empfohlen worden, um den Thon z. B. für Thonöfen besser leitend zu machen, demselben feine Eisenfeile beizumengen. Hingegen ist das Wärme-

strahlungsvermögen der Thone sehr erheblich, wodurch das rasche Gaaren der in Kapseln eingeschlossenen Thonwaaren ermöglicht wird.

Farbe. Die rothen, gelben und bunten Färbungen, welche gleichartig oder gefleckt, geädert, geflammt, wolkig, streifig bei den Thonen beobachtet werden, rühren von Eisenoxyd, die grünlichen und Missfarben von Eisenoxydul her; durch organische Substanzen werden die vielen helleren und dunkleren Nuancen hervorgerufen. Beim Brennen nehmen die Thone meist eine andere Farbe an und zwar brennen sich gewöhnlich gelbe Thone roth, graue weiss, schwarze roth und weisse bleiben weiss. Im Allgemeinen nimmt mit dem Gehalt an Eisenoxyd die Intensität der rothen Farbe beim Brennen zu.

Chemische Eigenschaften.

Die reine Thonsubstanz ist in verdünnter Salz- und Salpetersäure unlöslich, wird dagegen von Kalilauge in der Siedehitze unter Bildung eines Thonerde-Kali-Doppelsilicates gelöst, auch beim Schmelzen mit Kali wird die Thonsubstanz wasserlöslich, dagegen löst sich geglühter Thon nicht in Kalilauge. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt den Thon bei 250—300° unter Abscheidung von Sand und Kieselsäure; auch durch Flusssäure und Schwefelsäure kann die Zersetzung des Thones bewirkt werden. Schwach gebrannter Thon giebt an Schwefelsäure mehr Thonerde ab, als nicht geglühter. Wird frischer Thon vor dem Löthrohr stark erhitzt, so zerspringt die Probe.

Verhalten der Thone in der Hitze. Das Verhalten der Thone bei höheren Temperaturen gehört deswegen zu den chemischen Eigenschaften, weil abgesehen von der durch das Entweichen des Hydratwassers bedingten Aenderung in der Zusammensetzung eines Thones, beim Klinkern und noch mehr beim Schmelzen der Thone sich chemische Processe vollziehen, welche die Bildung neuer Verbindungen zur Folge haben. Gelegentlich der Besprechung der Untersuchungsmethoden für Thone wird auf das Verhalten der letzteren beim Brennen noch besonders einzugehen sein.

Hier mögen nur einige allgemeine Gesichtspunkte Erwähnung finden, welche aus den Arbeiten von BISCHOF (15) bezw. einer Arbeit von RICHTERS (16) entnommen sind. Die Thonerde ist bei Platinschmelzhitze noch unschmelzbar, während Kieselsäure bei dieser Temperatur theilweise schmilzt und sich mit einer glänzenden, glasartigen, theilweise durchscheinenden Masse überzieht. Mischt man beide Körper in dem Verhältniss von 1:2, wie es in den natürlichen feuerfesten Thonen meistens vorkommt, so sinkt die Schmelztemperatur bis auf annähernd Schmiedeisenschmelzhitze. Aendert man das Verhältniss von Thonerde zu Kieselsäure, so ändert sich auch die Schmelztemperatur; überwiegt die Thonerde, so steigt die Schmelztemperatur, waltet die Kieselsäure vor, so sinkt dieselbe. Reine kieselsaure Thonerde ist in unseren Feuerungen unschmelzbar. Einen wesentlichen Einfluss auf die Schmelzbarkeit üben die im Thon enthaltenen Flussmittel aus (Magnesia, Alkalien, Kalk, Eisenoxyd). Schmilzt man ein Gemenge von 2 Thln. Kieselsäure und 1 Thl. Thonerde zusammen, pulverisirt die Schmelze und mischt sie mit 4 % eines der angeführten Flussmittel, so zeigt sich bei hoher Temperatur am dünnflüssigsten das magnesiahaltige Silicat, dann folgt dasjenige mit Kalk, jenes mit Eisenoxyd und zuletzt das alkalihaltige Silicat. RICHTERS hat nun gefunden, dass äquivalente Mengen der als Flussmittel zugemischten Basen auf die Schmelzbarkeit der Thone gleiche Wirkung ausüben, demgemäss in ihrem Einfluss auf die Schmelzbarkeit eines Thones gleichwerthig sind 20 Gew.-Thle. Magnesia, 28 Gew.-Thle. Kalk, 40 Gew.-Thle. Eisenoxyd und 47 Gew.-Thle. Kali. Wird der Schmelze von kieselsaurer Thonerde und 4 % Flussmittet eine solche Menge Kieselsäure zugegeben, dass sich ein Silicat bilden kann, so vergrössert sich die Schmelzbarkeit, steigert man aber den Kieselsäurezusatz über dieses Verhältniss hinaus, so nimmt die Strengflüssigkeit zu. Aus den RICHTERS'schen Versuchen ist deshalb zu folgern, dass die grössere oder geringere

Schmelzbarkeit eines Thones abhängig ist von den Gewichtsmengen und Verhältnissen, in denen Kieselsäure und Flussmittel in ihm vorkommen. Mischt man einem feuerfesten Thone, welcher in metallurgischen Feuern nicht schmilzt, 20 % Quarzsand bei, so erniedrigt sich seine Schmelztemperatur bis wenig über Gussstahlschmelzhitze; das gleiche Resultat ist aber auch durch Zugabe von 3 % Flussmittel zu erreichen. Mischt man beide Substanzen in der angegebenen Menge dem Thone zu, so wird derselbe noch viel leichter schmelzbar und bläht sich bei der angegebenen Temperatur sogar zu einer schwammigen Masse auf. Ist im Verhältniss zum Flussmittel der Thonerdegehalt weit überwiegend, so nimmt mit letzterem der Grad der Schwerschmelzbarkeit zu; umgekehrt wird ein kieselsäurereiches Gemenge, welches, bei Abwesenheit von Thonerde, selbst mit 10 und 20 % Flussmittel bei Stabeisenschmelzhitze noch nicht schmilzt, leichter schmelzbar, sowie geringe Mengen von Thonerde hinzutreten. Also auch die Thonerde kann eine Vergrösserung der Schmelzbarkeit bewirken, je nach ihrer Menge im Verhältniss zu Flussmittel und Kieselsäure. Endlich ist es nicht gleichgültig, ob die in einem Thone enthaltene Kieselsäure als Silicat oder frei vorhanden ist; in letzterem Falle tritt die Einwirkung der Kieselsäure auf die Basis und damit die Schmelzung bei höherer Temperatur ein. Es ist also der Grad der Schmelzbarkeit nicht allein abhängig von der Zusammensetzung des Thones, sondern auch von dem Widerstand, welchen die physikalische Beschaffenheit der einzelnen Bestandtheile dem Eintritt der chemischen Reaction entgegensetzt. Dieser Widerstand wächst mit der Grösse des Kornes, z. B. des zugesetzten Magerungsmittels. Das eben geschilderte Verhalten von Thonerde, Kieselsäure und Flussmittel gilt indessen hauptsächlich nur für feuerfeste Thone, welche in ihrer Zusammensetzung nicht allzusehr schwanken. Bei leicht schmelzbaren Thonen ist in Folge der Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung die Wirkung einzelner Gemengtheile eine ganz andere; während z. B. bei feuerfesten Thonen ein Zusatz von Sand, wie erwähnt, leichtere Schmelzbarkeit verursacht, wirkt er bei schmelzbaren Thonen in entgegengesetztem Sinne; weil die Temperatur nicht soweit steigt, dass eine chemische Wirkung der Kieselsäure auf die übrigen Thonbestandtheile eintreten könnte.

Ausser den aufgeführten Bestandtheilen enthalten insbesondere leichtschmelzbare Thone noch Substanzen, welche die Eigenschaften des Thones bezw. der Thonwaaren mehr oder weniger beeinflussen. So können selbst kleine Mengen Schwefelkies ein Springen des Thones beim Brennen verursachen und bei gesteigerter Temperatur verursacht er die Bildung von Flusströpfchen. Bleibt im Töpfergeschirr Schwefelkies, so bildet sich an der Stelle, wo er sich befindet, beim Brennen ein poröser, Flüssigkeit durchlassender Fleck; die beim Brennen sich entwickelnde schweflige Säure beeinflusst ungünstig die Farbe des fertigen Produktes und macht die Bleiglasur glanzlos und rauh. Bleibt unzersetzter Schwefelkies in gebrannten Steinen, so geht derselbe unter dem Einfluss der Luft allmählich in Eisenvitriol über, wittert aus und macht den Stein mürbe. Man kann den Schwefelkies zwar nicht durch Schlämmen vom Thone trennen, hat es aber durch geeignete Führung des Brennprocesses in der Hand, denselben zu zerstören. Nach Seger (17) findet sich der Kalk seltener als Silicat, sondern meistens als Carbonat den Thonen beigemengt und zwar entweder in Form grösserer Stücke, z. B. als sogen. Mergelpuppen oder auch so fein vertheilt, dass seine Anwesenheit nur auf chemischem Wege nachzuweisen ist. Die Entfernung solcher Puppen geschieht entweder durch Auslesen mit der Hand oder durch besondere Maschinen. Im Thone fein vertheilter kohlensaurer Kalk kann bald schädlich bald nützlich wirken, je nach der Verwendung, welche der Thon erfährt. So ist z. B. ein grösserer Gehalt von Calciumcarbonat schädlich in einem Thone, welcher zu Ziegeln verarbeitet wird. Nach übereinstimmenden Versuchen von Seger (l. c.) und Sauerwein (18) darf der Gehalt an kohlensaurem Kalk keinenfalls über 25 % betragen, da sonst die Ziegel, wenigstens als Baumaterial, nicht mehr genügend haltbar werden. Beim Brennen solcher an Calciumcarbonat reicher Thone entweicht ausser dem Wasser auch noch die Kohlensäure, welche 44 % des Gewichtes des kohlensauren Kalkes beträgt, und hierdurch werden die Ziegel übermässig porös; es bildet sich ausserdem Aetzkalk, welcher, indem er sich später wieder löscht, zur Rissbildung Veranlassung giebt. Das Produkt verliert an Wetterbeständigkeit, neigt zur Salpeterbildung, die Ziegel verlieren Klang und Zusammenhang und zerfallen schliesslich. Vortheilhaft dagegen wirkt ein Kalkgehalt, wo ein Verflüssigung der Thonmasse eintreten soll, also z. B. bei der Herstellung von Porzellan oder Klinkern, ferner bewirkt er, dass auf der Fayence die zinnoxyd-

haltige Glasur besser haftet; in der Masse für Ofenkacheln, in welcher er bis zu 15% enthalten ist, wirkt er dem Rissigwerden und Zerspringen der Kacheln entgegen. In vielen Thonen finden sich als Beimengungen Sulphate des Calciums, Magnesiums und der Alkalien oder sie bilden sich wohl auch beim Brennen, wenn dabei stark schwefelkieshaltige Steinkohle verwendet wird. Durch starkes Brennen solcher Thone werden die Sulphate unter Entweichen von Schwefelsäure und Bildung von Silicaten zersetzt und können alsdann keinen nachtheiligen Einfluss auf die Beschaffenheit der aus solchen Thonen hergestellten Waaren ausüben. Erfolgt aber das Brennen nur schwach, sodass die Sulphate nur ihr Wasser verlieren aber nicht zersetzt werden, so ziehen sie in dem fertigen Produkte Wasser an, bilden kleine Krystalle, es entstehen Haarrisse, und wenn die Waaren, wie Dachziegel oder gebrannte Steine, dem Einflusse der Atmosphärilien ausgesetzt sind, so zeigen sie sich von geringer Beständigkeit. Von selteneren Substanzen sind im Thone noch aufgefunden worden Titansäure; FORBES (19) fand dieselbe in einem rothen Thone aus der Mitte der Shropshirer Kohlenablagerung in der Menge von 0·62%, und RILEY (20) bestimmte dieselbe in feuerfesten Steinen von Stourbridge und sogen. Dinasteinen sogar in Quantitäten bis zu 1·05%.

Vanadinsäure und Molybdänsäure konnte SEGER (21) in gelb und grün gefärbten Ausschlägen an aus norddeutschen Braunkohlenthonen hergestellten Terracotten nachweisen, und zwar enthielt eine solche aus Verblendsteinen gewonnene Salzmasse 29·43% Vanadinsäure und 1·12% Molybdänsäure. In der unter und bei der Stadt Philadelphia liegenden Thonschicht ist von ECKFELDT (22) sogar Gold nachgewiesen worden.

Prüfung der Thone. Chemische Analyse.

Die chemische Gesammtanalyse eines Thones gestattet eigentlich nur dort einen Rückschluss auf dessen Eigenschaften, wo, wie bei den feuerfesten Thonen, die einzeln ermittelten Bestandtheile wenigstens der Hauptsache nach einer einzigen Verbindung angehören, nicht aber bei gewöhnlichen Thonen, welche aus in ihrer Zusammensetzung sehr wechselnden Substanzen bestehen. In letzterem Falle muss sich an die chemische noch die physikalische und sogen. rationelle Analyse anschliessen. Von den verschiedenen Methoden, welche zur chemischen Untersuchung des Thones vorgeschlagen sind, möge hier diejenige aufgeführt werden, welche BISCHOF (23) bei seinen Thonanalysen benutzt hat. Man stellt sich aus wenigstens einigen Kilogramm des lufttrockenen Rohthones oder des vorher geschlämmten Thones eine Durchschnittsprobe her, pulverisirt einen Theil davon möglichst fein, siebt denselben und wägt sich mehrere Portionen von 1 bis 2 Grm. ab. Das hygroskopische Wasser ermittelt man durch Trocknen bei 120°, den Totalglühverlust durch andauerndes stärkeres Glühen bei Sauerstoffzutritt; sind bedeutendere Kohlenbeimengungen vorhanden, so wird die Probe mit Chromsäuregemisch oxydirt und die gebildete Kohlensäure gewogen. In einer zweiten Probe wird die Kieselsäure bestimmt. Man schliesst im Platintiegel mit der 8—10 fachen Menge reinem kohlensauren Natron auf, weicht die Schmelze mit Wasser auf, versetzt mit Salzsäure, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ab, erhitzt den Rückstand ½ Stunde auf 110°, befeuchtet mit mässig concentrirter Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab und wägt dieselbe. Die Kieselsäure ist mit Flusssäure stets auf Reinheit zu prüfen, ganz besonders dann, wenn stark erhitzte Thone oder feuerfeste Produkte der Analyse unterworfen wurden, weil diese durch kohlensaures Natron nur unvollständig aufgeschlossen werden und dann die Thonerde erheblich zu niedrig gefunden wird. Das Filtrat von der Kieselsäure wird mit etwas rauchender Salpetersäure aufgekocht, mit Ammoniak versetzt, zum Sieden erhitzt, Essigsäure in kleinem Ueberschusse zugegeben und in bekannter Weise Thonerde und Eisenoxyd bestimmt. Das Eisenoxyd ermittelt man in üblicher Weise durch Reduction seiner schwefel-

sauren Lösung mit Zink und Titration mit übermangansaurem Kali. In dem nach dem Abfiltriren der Thonerde und des Eisenoxyds erhaltenen Filtrat wird durch Brom das Mangan als Dioxyd gefällt. Im Filtrate hiervon können Kalk und Magnesia durch Fällung mit oxalsaurem bezw. phosphorsaurem Ammoniak ermittelt werden. Sind Alkalien in grösserer Menge vorhanden, so wird zu deren Bestimmung eine besondere Thonprobe mit Salzsäure und gasförmiger Flusssäure aufgeschlossen, mit Schwefelsäure abgeraucht, Schwefelsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia mit Barythydratlösung abgeschieden, das Filtrat mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und die beim Abfiltriren des entstandenen Niederschlages erhaltene Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Salmiak weggeglüht und die resultirenden Chloralkalien mit Platinchlorid in üblicher Weise getrennt. Soll Titansäure bestimmt werden, so wird nach dem Zersetzen des Thones mit Schwefelsäure die stark verdünnte schwefelsaure Lösung zum Sieden erhitzt, wiederholt schweflige Säuse zugegeben, um Fällung von Eisenoxyd zu verhüten, und die Titansäure abgeschieden. Zur quantitativen Bestimmung des Schwefels wird eine grössere Thonprobe von etwa 5 Grm. mit einem Oxydationsgemisch aus chlorsaurem Kali und Salpetersäure digerirt und schliesslich gekocht und die Schwefelsäure auf gewöhnliche Art als Bariumsulfat bestimmt. Um einen Gehalt an freier Thonerde zu bestimmen, schliesst man die Thonprobe mit kohlensaurem Natron auf, laugt mit Wasser aus, verdampft zur Trockne, löst in Salzsäure und fällt mit Schwefelammonium. Nicht chemisch gebundene Kieselsäure oder Sand, sowie Reste von Muttergestein werden in einer neuen Thonprobe, welche man ebenfalls mit Schwefelsäure aufschliesst, ermittelt. Nachdem der grösste Theil der Säure abgeraucht ist, wird verdünnt, der Rückstand mit mässig concentrirter Salzsäure digerirt, und die abgeschiedene Gesammtkieselsäure bei 100° getrocknet und gewogen. Aus dieser Gesammtkieselsäure scheidet man den Sand durch mehrmaliges Einkochen mit Sodalösung ab. Der ungelöst bleibende Sand wird mit Salzsäure ausgekocht, filtrit, ausgewaschen und gewogen.

Auf den abgekürzten Gang zur Thonanalyse, wie er von RICHTERS und auch von BISCHOF (l. c.) angegeben ist, kann hier nur hingewiesen werden.

Einen tieferen Einblick in die Zusammensetzung eines Thones als die chemische Analyse gewährt die rationelle Analyse, wie sie von ARON (24) und SEGER (25) ausgearbeitet und empfohlen worden ist. Die rationelle Analyse giebt zwar nicht die Menge der vorhandenen Einzelbestandtheile, sondern sie sucht die Gruppirung derselben zu bestimmten chemischen Verbindungen zu ermitteln. Sie ergiebt also die Menge des vorhandenen Thonerdesilicates, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2H_2O$ (Thonsubstanz), des Feldspathes, Sandes, kohlensauren Kalkes. Um diese Art der Analyse vorzunehmen, werden etwa 5 Grm. Thon mit 100—150 Cbcm. Wasser aufgeweicht, etwa 2 Cbcm. Natronlauge zugegeben und bis zur feinen Vertheilung im Wasser gekocht. Nach dem Abkühlen setzt man 25 Cbcm. Schwefelsäure zu und erhitzt so lange zum Sieden, bis die Schwefelsäure beginnt abzurauchen. Hierdurch wird der kohlensaure in schwefelsauren Kalk übergeführt, und die Thonsubstanz in Kieselsäure und schwefelsaure Thonerde gespalten; vorhandener Quarz und Feldspath bleiben aber unzersetzt. Durch Verdünnen mit Wasser und Decantiren wird die Hauptmenge der Schwefelsäure und des Thonerdesulfates weggenommen und darauf zweimal abwechselnd mit Salzsäure und Natronlauge der Rückstand ausgekocht. Der Rückstand wird auf einem Filter gesammelt, mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, geglüht und gewogen. Man erhält auf diese Weise das Gewicht des Quarzes und Feldspathes;

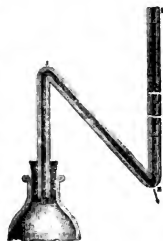
der Verlust wird durch die Thonsubstanz und den kohlensauren Kalk verursacht; die Menge des letzteren kann durch eine Kohlensäurebestimmung ermittelt werden. Das Gemenge von Quarz und Feldspath wird nun mit Schwefel- und Flusssäure aufgeschlossen, die Thonerde bestimmt und daraus der Feldspath berechnet, indem man 1 Thl. Thonerde = 5·41 Thle. Feldspath setzt. Ist der Gehalt an Feldspath bedeutend, so empfiehlt es sich, zur Controle eine Alkalibestimmung auszuführen.

Mechanische oder physikalische Analyse.

Manche Eigenschaften der Thone, wie das Schwinden, Reissen, die Porosität und Fähigkeit der Wasseraufnahme sind abhängig von dem Verhältniss der Gemengtheile der Thonsubstanz, des Sandes, Schluffes u. s. w., wie auch von der physikalischen Beschaffenheit, also der Grösse, Gestalt, Oberflächenbeschaffenheit u. s. w. Als zweckmässigstes Verfahren zur Trennung und Bestimmung dieser Bestandtheile ist von SEGER (26) die Schlämmanalyse und zwar mit Hilfe des SCHÖNE'schen Apparates empfohlen worden.

Die Abbildungen zeigen die Einrichtung der wichtigsten Theile dieses Apparates. Derselbe besteht aus einem gläsernen Schlämmtrichter *AGE* (Fig. 375). In dem Halse dieses Trichters steckt mittelst eines Kautschuckpropfens die an ihrem unteren Ende Z-förmig gebogene Röhre *HJKL*, das sogen. Piëzometer (Fig. 376). Dasselbe ist aus einer Barometerröhre gefertigt, deren äusserer Durchmesser 7—10 Millim. und deren innerer möglichst genau 3 Millim. betragen soll. Die Abflussröhre *HJK* soll unter einem Winkel von 40—45° gebogen sein. Der Bogen bei *J* soll möglichst kurz, aber so gebogen sein, dass das Innere der Röhre nicht verengt wird. Das Knie bei *K* muss so kurz gebogen werden, dass die Achse *KL* des Piëzometers annähernd in das Centrum der Oeffnung bei *K* fällt. Die Ausflussöffnung *K* muss möglichst kreisrund sein, abgeschmolzene Ränder und einen Durchmesser von ca. 1·5 Millim. haben; sie muss am tiefsten Punkte der Biegung angebracht sein, sodass der Wasserstrahl etwas schräg nach unten, etwa in der Richtung des Pfeiles, ausfliesst. Die Röhre *LK* verläuft parallel zum Schenkel *HJ* und trägt eine Theilung, deren Nullpunkt im Centrum der Ausflussöffnung bei *K* liegt. Die Scala ist von 1—5 Centim. in Millimeter, von 5—10 Centim. in ¼ Centim., von 10—50 Centim. in ½ Centim. und von 50—100 in ganze Centimeter getheilt. Man lässt das Wasser aus einem höher angebrachten Reservoir, das mit dem Schlämmtrichter in geeigneter Weise verbunden ist, bei *G* eintreten, dasselbe steigt im Schlämmtrichter in die Höhe und fliesst bei *K* aus. Der Wasserzufluss kann durch einen Hahn geregelt werden, und je grösser derselbe in der Zeiteinheit ist, um so mehr Wasser wird ebenfalls in der Zeiteinheit bei *K* abströmen. Der Geschwindigkeit entsprechend, mit welcher das Wasser bei *K* abläuft, wird sich in der Röhre *KL* eine Wassersäule von constanter Höhe halten. Die zu schlämmende Substanz wird bei *A* eingefüllt und durch das zuströmende Wasser aufgerührt. Die gröberen Antheile bleiben unten bei *E* liegen, die feineren bleiben im Schlämmtrichter suspendirt, die feinsten


(Ch. 375.)


(Ch. 376.)

fliessen bei *K* ab. Je bedeutender das bei *K* in der Zeiteinheit abfliessende Wasserquantum ist, um so grösser wird auch die Korngrösse der vom ausströmenden Wasser mitgerissenen Partikelchen sein. Man braucht sich deshalb nur darüber zu einigen, welche Stromgeschwindigkeit man für die einzelnen Schlämmprodukte als Trennungsgrenze annehmen will. Nach SEGER unterscheidet man bestimmte Bestandtheile eines Thones beim Schlämmen, je nach der Korngrösse, wie sie bereits pag. 19 angegeben ist, und diese Produkte sollen mit einer Stromgeschwindigkeit für Thonsubstanz von 0·20 Millim., für Schluff von 0·48 Millim., für Staubsand von 0·99 Millim. pro Sekunde abgeschlämmt werden. Man wägt sich 50 Grm. des zu prüfenden, bei 100—120° getrockneten Thones ab, weicht denselben in 200—300 Cbcm., mit einigen Cubiccentimetern Natronlauge versetztem Wasser auf und kocht mindestens ¼ Stunde. Ist der Thon im Wasser fein vertheilt, so wird die Thonmilch zunächst durch ein Sieb von 900 Maschen gegossen. Es bleiben auf dem Siebe der grobe Sand in einer Korngrösse von 0·2 Millim., sowie Steinchen, Wurzelreste u. s. w. zurück. Die durch das Sieb gelaufene Masse wird nun in den Schlämmtrichter gegeben und zunächst der feinste Thon unter 0·01 Millim. Korngrösse abgeschlämmt, wozu etwa 3 - 5 Liter Wasser, je nach der Natur des Thones, nothwendig sind. In gleicher Weise werden Schluff und Staubsand übergetrieben, während der feine Sand im Schlämmtrichter zurückbleibt. Die verschiedenen Sande werden nach der Klärung von Wasser getrennt, in Porzellanschälchen getrocknet und gewogen. Die feine Thonsubstanz ergiebt sich aus dem Verluste. Die groben Theile werden noch mit der Loupe untersucht. Kommt es hauptsächlich darauf an, färbende oder den Zusammenhang der Thonwaaren durch Treiben lockernde Bestandttheile aufzufinden, so genügt es, den Thon nach dem Aufkochen durch ein feines Sieb von ca. 5000 Maschen pro Quadratcentimeter zu schlagen, die zurückbleibenden Körner auszulesen und eventuell zu analysiren.

Einfluss der Zusammensetzung der Thone auf das Verhalten in höherer Temperatur.

Zur Aufklärung von Beziehungen zwischen der Zusammensetzung des Thones und seinem Verhalten in höherer Temperatur sind namentlich von BISCHOF (27) und SEGER (28) Versuche angestellt worden. Nach BISCHOF bilden sich beim Schmelzen der Thone Doppelsilicate und Thonerdesilicate einerseits und anderseits ein Magnesia-, Kalk-, Eisen- oder Alkalisilicat. Reines Thonerdesilicat ist, wie schon hervorgehoben, in unseren gewöhnlichen Feuerungen schon unschmelzbar, es ist um so schwerer schmelzbar, je mehr Thonerde es enthält. Kommt dazu eine der genannten Basen, so nimmt mit deren Menge die Schmelzbarkeit stetig zu und zwar um so stärker, je mehr (bis zu einem gewissen Grade) der Kieselsäuregehalt wächst. Berechnet man aus der Gesammtanalyse, wieviel Thonerde auf 1 Aeq. Flussmittel (Flussmittelverhältniss) und wieviel Kieselsäure auf 1 Aeq. Thonerde (Thonerdeverhältniss) kommt, so ist der durch Division des meistens kleineren Kieselsäurewerthes in den Flussmittelwerth erhaltene Quotient der Feuerfestigkeit proportional. BISCHOF (29) fand z. B. bei einem Zettlitzer Kaolin auf 1 Flussmittel 12·82 Thonerde und 17·3 Kieselsäure und auf 1 Thonerde 1·35 Kieselsäure, als pyrometrische Formel daher 12·82 (Al_2O_3 1·35 SiO_3) + RO, und als Feuerfestigkeitsquotient $FQ = \frac{12·82}{1·35} = 9·49$. Wird diese Zahl zum echten Bruch, so rechnet BISCHOF die Thone nicht mehr zu den feuerfesten;

er bildet dann aus den Zahlen einen anderen Quotienten, indem er das Thonerdeverhältniss mit dem Kieselsäureverhältniss multiplicirt. Das so entstehende Produkt, mit dessen Zunahme die Schmelzbarkeit wächst und mit dessen Verminderung sie fällt, bezeichnet er für die nicht feuerfesten Thone als Schmelzbarkeitsquotient (SQ). Bezeichnet man nach BISCHOF die Verhältnisse der Bestandtheile eines Thones allgemein mit $RO : a Al_2O_3 : b SiO_3$, so wäre das Kieselsäureverhältniss $= b \cdot a$, die pyrometrische Formel $a\left(Al_2O_3, \frac{b}{a} SiO_3\right) + RO$, folglich $FQ = \frac{a^2}{b}$ und $SQ = b$. Hieraus ergiebt sich, dass der BISCHOF'sche Feuerfestigkeitsquotient im Quadrate des Thonerdeverhältnisses wächst und abnimmt im einfachen Verhältniss der Zunahme der Kieselsäure, dass der Schmelzbarkeitsquotient aber einfach nur das Verhältniss der Flussmittel zur Kieselsäure ausdrückt, ohne dass der Thonerdegehalt Berücksichtigung findet (30). SEGER (l. c) ist dagegen der Ansicht, dass, wenn es überhaupt gelänge, aus der chemischen Zusammensetzung eines Thones Rückschlüsse auf seine Schmelzbarkeit zu machen, dies nur dann zutreffen könnte, wenn derselbe als chemisch homogene Masse anzusehen, also völlig geschmolzen wäre; ferner ist zwar nachgewiesen, dass eine Vermehrung des Thonerdegehaltes sehr wesentlich zur Erhöhung der Feuerfestigkeit beiträgt, es fehlt aber noch völlig der Nachweis, dass dies im quadratischen Verhältniss desselben geschieht.

Pyrotechnische Untersuchung.

Wegen der noch herrschenden Unsicherheit bezüglich des Verhältnisses der Analyse zur Feuerbeständigkeit der Thone, wie auch wegen der leichten Ausführbarkeit wendet man empyrische Verfahren zur Ermittelung der Feuerbeständigkeit an. Nach der direkten Methode von OTTO (31) fertigt man Steine aus zur Hälfte gebranntem, zur Hälfte ungebranntem Thon in der Grösse von 12 : 7 : 4½ Centim. und brennt dieselben in einem geeigneten Ofen, während man gleichzeitig Steine einsetzt, die zum Vergleich dienen sollen. Es wird erhitzt, bis einer der Thone schmilzt. Nach KNAFFL (32) soll man aus dem Thon kleine Kegel formen und auf deren Spitze die Löthrohrflamme wirken lassen, wobei die Spitze je nach der Feuerbeständigkeit des Thones sich mehr oder minder abrundet oder unverändert bleibt. BISCHOF streicht den Thon auf gefettetes Papier aus, lässt trocknen, nimmt eine sich ablösende kleine Thonschuppe an den Platindraht und erhitzt vor dem Löthrohr. Diese direkten Proben lassen indessen nur grössere pyrometrische Unterschiede erkennen; zweckmässiger sind die indirekten Methoden von BISCHOF (33) und RICHTERS (34), welche eine für praktische Zwecke hinreichend genaue Vergleichung des Grades der Feuerbeständigkeit gestatten. Nach der BISCHOF'schen Quarzmethode bestimmt man den Grad der Feuerbeständigkeit durch die Menge Quarz, welche dem Thone zugesetzt werden muss, damit er bei einer bestimmten Temperatur dasselbe Aussehen und Verhalten zeigt wie ein besonders guter feuerfester Normalthon, welcher aus einem Gemenge von gleichen Theilen schottischem Thon und Quarz besteht. Die Feuerbeständigkeit des mit diesem zu vergleichenden Thones steht im umgekehrten Verhältniss zu der Menge Quarz, deren er bedarf, um sich dem Normalthone gleich zu verhalten. Je mehr Quarz dazu erforderlich ist, um so leichtflüssiger ist der Thon. Das Vielfache des Gewichtes des Thones an Quarz ergiebt die Zahl, durch welche der Grad der Feuerbeständigkeit ausgedrückt wird. Zur Ausführung der

Probe versetzt man den gelinde geglühten und gepulverten Thon dem Volumen nach mit der 1-, 2-, 4—10 fachen Menge Quarz, mischt gut durch, feuchtet an und formt aus den 7 Gemengen je einen Cylinder von 13 Millim. Höhe und 6·5 Millim. Durchmesser, welche mit Nummern versehen werden, welche die Menge des Quarzes angeben. Ebenso formt man aus dem Normalthon 7 Cylinder und setzt nun die 14 Cylinder in einen geschlossenen Schmelztiegel von 52 Millim. Höhe und 33 Millim. Weite im DEVILLE'schen Ofen heller Rothglut (Gussstahlschmelzhitze) aus.

Nach RICHTERS wird, wenn die Strengflüssigkeit des Thones keine sehr bedeutende ist und derselbe in der Schmelzhitze des Schmiedeeisens Zeichen von Schmelzung erkennen lässt, Thonerde zugesetzt und die Menge bestimmt, welche nothwendig ist, um zu bewirken, dass der Thon bei bestimmtem Hitzgrade Glasirung zeigt. Bleibt der Thon unglasirt, ist also seine Feuerbeständigkeit hoch, so wird dem Thone so lange Kieselsäure zugesetzt, bis Glasirung eintritt. Der Normalgrad der Feuerbeständigkeit wird als erlangt angesehen, wenn die Probe 2 Stunden lang der Schmiedeisenschmelzhitze ausgesetzt, eine ganz dünne, aber deutlich wahrnehmbare Glasirung zeigt. Die Proben werden in der Weise ausgeführt, dass man den lufttrockenen, fein geriebenen Thon mit 1—10 Zehntel seines Gewichtes Thonerde bezw. Quarz versetzt und daraus dreiseitige Prismen von 2 Centim. Höhe und 4 Millim. Dicke formt. Die Prismen werden in einen Tiegel von bestimmten Dimensionen gesetzt und im Windofen geglüht. Die Zahl der Zehntel vom Gewichte des Thones an zugesetzter Thonerde oder Kieselsäure wird als Ausdruck des Grades der Feuerbeständigkeit der Thone benutzt. Ein dieser Zahl beigefügtes + Zeichen bedeutet Kieselsäure-, ein — Zeichen Thonerdezusatz. Der Feuerfestigkeitsgrad eines Thones, welchem $\frac{2}{10}$ seines Gewichtes an Thonerde zugesetzt werden musste, damit er in seinem Verhalten in der Hitze dem Normalthon gleichkam, wird z. B. mit —2 bezeichnet. BISCHOF hat auch vorgeschlagen, den zu prüfenden Thonen ein Gemisch aus gleichen Theilen Thonerde und Kieselsäure zuzusetzen, welches selbst bei der Schmelztemperatur des Platins nicht erweicht und bei Schmiedeeisenschmelzhitze noch erdig und zur Aufnahme von Wasser fähig bleibt. Je leicht schmelzender ein Thon ist, um so mehr dieses Gemisches wird man ihm zusetzen müssen, um einen bestimmten Grad der Schmelzbarkeit oder ein Kennzeichen für die Unschmelzbarkeit zu erreichen. Als letzteres wird betrachtet, wenn ein auf dem erdigen Bruch der geglühten Probe gezogener Tintenstrich die Linie wie frische Schriftzüge, welche abgeklatscht sind, erkennen lässt. Auch bei dieser Probe werden aus dem Thonerde-Kieselsäuregemenge Cylinder von 6 Millim. Länge und 4 Millim. Durchmesser geformt, mit der sich aus dem Zusatze ergebenden Nummer versehen und nach zweckentsprechender Vorbehandlung im DEVILLE-schen Ofen geglüht.

Brennversuche.

Die Brennversuche haben den Zweck, die Schwindungsverhältnisse, die Porosität, die Färbung nach dem Brennen u. s. w. festzustellen. Nach der Angabe von SEGER (35) formt man den Thon mit etwa 20% seines Gewichtes an Wasser zu einer steifen Paste, die etwa die Consistenz der aus dem Thonschneider kommenden Masse hat, und drückt diese in eine Bronceform von 8 Centim. Länge, 4 Centim. Breite und 1 Centim. Dicke. Die hergestellten Probekörper erhalten sofort nach dem Herausnehmen aus der Form an den Enden zwei Marken, in-

dem man einen Längsstrich mit einer spitzen Nadel über denselben hinzieht, senkrecht darauf 2 Querstriche macht und die Entfernung genau misst. Die Probekörper werden zunächst auf einem Drahtnetz liegend getrocknet und dann die Entfernung der Marken wieder gemessen. Man erhält so die Grösse der Schwindung beim Trocknen. Hieraufwerden die Probekörper in einem besonderen Ofen gebrannt. Derselbe besteht aus einem auf einem Tischchen von Eisenblech hergestellten hohlen Chamottekörper, welcher mit einem gut schliessenden, durch eine Nuth mit Sand gedichteten Deckel geschlossen wird. An der Seite dieses Chamottekörpers befinden sich, etwa in der Mitte, 8 runde Oeffnungen, in welche die auf einem um den Ofen herumlaufenden eisernen Gasleitungsrohr aufgeschraubten 8 Bunsenbrenner hineinreichen. Die Flammen steigen in dem Hohlraum bis zum Deckel hinauf, schlagen über eine Feuerbrücke und gehen von dort nach unten, indem sie eine mit einem durchlochten Deckel versehene Muffel umspülen; unter der Muffel werden die Flammen nach abwärts in den Schornstein weiter geführt. Die zur Flamme zutretende Luft wird zwischen dem erwärmten Abzugsrohr und einer Ummantelung desselben durchgeführt und vorgewärmt; sie tritt von unten durch einen ringförmigen Schlitz zum Gase. Eine mit einem Thonstöpsel verschliessbare Oeffnung gestattet Einblick in den Ofen während des Brennens. Man hat es in der Hand, im Ofen mit oxydirender oder reducirender Flamme zu arbeiten und erreicht darin eine Hitze bis zu blendender Weissglut. Die Probekörper werden in ansteigender Glut bis zur völligen Verdichtung erhitzt. Die Temperaturbestimmung geschieht mittelst der PRINSEP'schen Gold-, Silber- und Goldplatinlegierungen (36), deren Schmelzpunkte bis etwa 1400° von SCHERTEL und ERHARDT (37) controlirt und über diese Temperatur durch graphische Interpolation unter Zuhilfenahme des von VIOLLE bestimmten Schmelzpunktes des Platins ermittelt wurden. Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Platins von 1775° ermittelt man zweckmässig mit den SEGER'schen Pyroskopen. Dieselben bestehen aus einer Reihe von Porzellanglasuren mit immer steigendem Gehalt an Thonerde und Kieselsäure und werden immer schwerer schmelzbar. Aus den Massen werden mittelst kupferner eingeölter Formen kleine Tetraëder von 1·5 Centim. Basiskante gefertigt und diese zur Temperaturermittelung in den Versuchs- oder Betriebsofen eingesetzt und deren Zusammenschmelzen beobachtet. Es sind 45 Nummern solcher »Kegel« in der Praxis eingeführt. Davon dienen die ersten 30 zur Messung der Temperatur in den Oefen der Thonwaarenindustrie bis zur Temperatur des Garbrandes des Porzellans. Die darauffolgenden 5 Nummern mit noch höherem Schmelzpunkt werden in der Glas- und Eisenindustrie benutzt, und endlich 10 Nummern für die Feuerfestigkeitsprüfung der Thone. Die leichtflüssigeren Kegel, welche dazu bestimmt sind, die Temperaturen von Silberschmelzhitze an zu messen und die PRINSEP-Legirungen zu ersetzen, sind mit No. 0·01—0·1 bezeichnet. Der leichtflüssigste Kegel dieser Art ist hergestellt wie Kegel No. 1, nur, dass für ½ Aeq. Kieselsäure ½ Aeq. Borsäure eingemischt ist, die leichtflüssigste Masse, deren Schmelzpunkt dem des Silbers entspricht, ist dann für die zwischenliegenden Kegel mit der Masse von No. 1 so vermischt, dass der Borsäuregehalt von Nummer zu Nummer immer um 0·05 Aeq. steigt. Die Zusammensetzung der Glasuren ist aus Tabelle I und II zu ersehen. Die in Columne VII der Tabelle I angegebenen römischen Zahlen bezeichnen die Stellung, der von BISCHOF angegebenen Normalthone (s. u.) in der SEGER'schen Tabelle.

Tabelle I.

No.	Chemische Formel	Zettlitzer Kaolin	Quarz-sand	Marmor	Eisen-oxyd	Feld-spath	Schmelz-temperatur, schätzungs-weise
1	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 0·2 Fe_2O_3, 0·3 Al_2O_3 | 4 SiO_2	—	66·00	35·00	16·00	83·55	1150° C.
2	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 0·1 Fe_2O_3, 0·4 Al_2O_3 | 4 SiO_2	12·95	60·00	35·00	8·00	83·55	1179° C.
3	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 0·05 Fe_2O_3, 0·45 Al_2O_3 | 4 SiO_2	19·43	57·00	35·00	4·00	83·55	1208° C.
4	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 0·5 Al_2O_3 4 SiO_2	25·90	54·00	35·00	—	83·55	1237° C.
5	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 0·5 Al_2O_3 5 SiO_2	25·90	84·00	35·00	—	83·55	1266° C.
6	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 0·6 Al_2O_3 6 SiO_2	38·85	108·00	35·00	—	83·55	1295° C.
7	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 0·7 Al_2O_3 7 SiO_2	51·80	132·00	35·00	—	83·55	1323° C.
8	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 0·8 Al_2O_3 8 SiO_2	64·75	156·00	35·00	—	83·55	1352° C.
9	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 0·9 Al_2O_3 9 SiO_2	77·70	180·00	35·00	—	83·55	1381° C.
10	0·3 K_2O, 0·7 CaO | Al_2O_3 10 SiO_2	90·65	204·00	35·00	—	83·55	1410° C.
11	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 1·2 Al_2O_3 12 SiO_2	116·55	252·00	35·00	—	83·55	1439° C.
12	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 1·4 Al_2O_3 14 SiO_2	142·45	300·00	35·00	—	83·55	1468° C.
13	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 1·6 Al_2O_3 16 SiO_2	168·35	348·00	35·00	—	83·55	1497° C.
14	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 1·8 Al_2O_3 18 SiO_2	194·25	396·00	35·00	—	83·55	1526° C.
15	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 2·1 Al_2O_3 21 SiO_2	233·10	468·00	35·00	—	83·55	1555° C.
16	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 2·4 Al_2O_3 24 SiO_2	271·95	540·00	35·00	—	83·55	1584° C.
17	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 2·7 Al_2O_3 27 SiO_2	310·80	612·00	35·00	—	83·55	1613° C.
18	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 3·1 Al_2O_3 31 SiO_2	362·60	708·00	35·00		83·55	1642° C.
19	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 3·5 Al_2O_3 35 SiO_2	414·40	804·00	35·00	—	83·55	1671° C.
20	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 3·9 Al_2O_3 39 SiO_2	466·20	900·00	35·00	—	83·55	1700° C.
21	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 4·4 Al_2O_3 44 SiO_2	530·95	1020·00	35·00	—	83·55	—
22	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 4·9 Al_2O_3 49 SiO_2	585·70	1185·00	35·00	—	83·55	—
23	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 5·4 Al_2O_3 54 SiO_2	660·45	1260·00	35·00	—	83·55	—
24	0·3 K_2O, 0·7 CaO | 6·0 Al_2O_3 60 SiO_2	738·15	1404·00	35·00	—	83·55	—

No.	Chemische Formel	Zettlitzer Kaolin	Quarzsand	Marmor	Eisenoxyd	Feldspath	Schmelztemperatur, schätzungsweise
25	$\left.\begin{matrix}0\cdot3\ K_2O\\0\cdot7\ CaO\end{matrix}\right\}$ 6·6 $Al_2O_3 66 SiO_2$	815·85	1548·00	35·00	—	83·55	—
26	$\left.\begin{matrix}0\cdot3\ K_2O\\0\cdot7\ CaO\end{matrix}\right\}$ 7·2 $Al_2O_3 72 SiO_2$	893·55	1692·00	35·00	—	83·55	VII
27	$\left.\begin{matrix}0\cdot3\ K_2O\\0\cdot7\ CaO\end{matrix}\right\}$ 20 $Al_2O_3 200 SiO_2$	2551·15	4764·00	35·00	—	83·55	—
28	$Al_2O_3 10 SiO_2$	129·5	240·00	—	—	—	VI
29	$Al_2O_3 8 SiO_2$	129·5	180·00	—	—	—	—
30	$Al_2O_3 6 SiO_2$	129·5	120·00	—	—	—	V
31	$Al_2O_3 5 SiO_2$	129·5	90·00	—	—	—	—
32	$Al_2O_3 4 SiO_2$	129·5	60·00	—	—	—	IV
33	$Al_2O_3 3 SiO_2$	129·5	30·00	—	—	—	III
34	$Al_2O_3 2\cdot5 SiO_2$	129·5	15·00	—	—	—	—
35	$Al_2O_3 2 SiO_2$	129·5	—	—	—	—	II
36	Rakonitzer Thonschiefer . .	—	—	—	—	—	I

Tabelle II.

No.	Chemische Formel	Masse vom Kegel No. 0·10	Masse von No. 1	Schmelzpunkt
0·10	$\left.\begin{matrix}0\cdot3\ K_2O\\0\cdot7\ CaO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}0\cdot2\ Fe_2O_3\\0\cdot3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}3\cdot5\ SiO_2\\0\cdot5\ B_2O_3\end{matrix}$	—	—	960° C.
09	$\left.\begin{matrix}0\cdot3\ K_2O\\0\cdot7\ CaO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}0\cdot2\ Fe_2O_3\\0\cdot3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}3\cdot55\ SiO_2\\0\cdot45\ B_2O_3\end{matrix}$	353·7	40·0	979° C.
08	$\left.\begin{matrix}0\cdot3\ K_2O\\0\cdot7\ CaO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}0\cdot2\ Fe_2O_3\\0\cdot3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}3\cdot60\ SiO_2\\0\cdot40\ B_2O_3\end{matrix}$	314·4	80·0	998° C.
07	$\left.\begin{matrix}0\cdot3\ K_2O\\0\cdot7\ CaO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}0\cdot2\ Fe_2O_3\\0\cdot3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}3\cdot65\ SiO_2\\0\cdot35\ B_2O_3\end{matrix}$	275·1	120·0	1017° C.
06	$\left.\begin{matrix}0\cdot3\ K_2O\\0\cdot7\ CaO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}0\cdot2\ Fe_2O_3\\0\cdot3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}3\cdot70\ SiO_2\\0\cdot30\ B_2O_3\end{matrix}$	235·8	160·0	1036° C.
05	$\left.\begin{matrix}0\cdot3\ K_2O\\0\cdot7\ CaO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}0\cdot2\ Fe_2O_3\\0\cdot3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}3\cdot75\ SiO_2\\0\cdot25\ B_2O_3\end{matrix}$	196·5	200·0	1055° C.
04	$\left.\begin{matrix}0\cdot3\ K_2O\\0\cdot7\ CaO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}0\cdot2\ Fe_2O_3\\0\cdot3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}3\cdot80\ SiO_2\\0\cdot20\ B_2O_3\end{matrix}$	157·2	240·0	1074° C.
03	$\left.\begin{matrix}0\cdot3\ K_2O\\0\cdot7\ CaO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}0\cdot2\ Fe_2O_3\\0\cdot3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}3\cdot85\ SiO_2\\0\cdot15\ B_2O_3\end{matrix}$	117·9	280·0	1093° C.
02	$\left.\begin{matrix}0\cdot3\ K_2O\\0\cdot7\ CaO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}0\cdot2\ Fe_2O_3\\0\cdot3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}3\cdot9\ SiO_2\\0\cdot1\ B_2O_3\end{matrix}$	78·6	320·0	1112° C.
01	$\left.\begin{matrix}0\cdot3\ K_2O\\0\cdot7\ CaO\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}0\cdot2\ Fe_2O_3\\0\cdot3\ Al_2O_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}3\cdot95\ SiO_2\\0\cdot05\ B_2O_3\end{matrix}$	39·5	360·0	1131° C.

Das Brennen gewöhnlicher Ziegelsteine, Verblendsteine, Terracotten u. s. w. geschieht gewöhnlich bis zu Kegel 5; Steinzeug von Kegel 5—10; Steingut im Rohbrand von Kegel 3—10, im Glasurbrand bis Kegel 1; Chamotte, feuerfeste Produkte von Kegel 10—20; Porzellan von Kegel 15—20; Röhren mit Erdglasur von Kegel 5—12 oder bis Kegel 05. Sideralith, Terralith und gewöhnliche Töpfergeschirre mit Bleiglasur bis zu Kegel 04. Durch das Brennen der Proben kann man erkennen, welche Färbung die Thonprobe bei verschiedenen Temperaturen annimmt, ob und bei welcher Temperatur Flecken entstehen, die Grosse

der Schwindung, welche an den auf den Proben angebrachten Marken gemessen wird und die Porosität der Massen bei verschiedenen Temperaturen.

Letztere bestimmt man derart, dass man die Probekegel etwa 1 Stunde mit Wasser kocht, sie darin dann erkalten lässt, abtrocknet und wägt; dann wird in einem Volumenometer ihr äusserer Umfang festgestellt. Ist das Porositätsvolumen $= V$, das gefundene Volumen des Körpers $= V_1$, das Gewicht des in den Poren aufgesaugten Wassers in Grammen $= g$, so ist das Porositätsvolumen in Procenten $V = \frac{g \cdot 100}{V_1}$. Will man auf dieselbe Weise die Porosität von Thonen bestimmen, so wendet man zur Füllung des Volumenometers zweckmässig Solaröl an. Man legt die Proben unter Solaröl und entfernt die Luft aus denselben vollständig durch Evacuation, dann trocknet man sie oberflächlich ab und wägt sie; hierauf bestimmt man ihr Volumen in dem mit Solaröl gefüllten Volumenometer. Beträgt das specifische Gewicht des Solaröles s, so ist das Porositätsvolumen in Procenten $V = \frac{g \cdot 100}{V_1 \cdot s}$.

Bischof's Normalthone.

Bischof hat sieben meist deutsche Thone als Typen für verschiedene Grade der Feuerfestigkeit ausgewählt, welche er als Normalthone bezeichnet. Ihre Zusammensetzung und wichtigsten Eigenschaften sind in der nachstehenden Tabelle (pag. 34) mitgetheilt.

In der Tabelle sind die Werthe für die Feuerfestigkeit in Procenten so gefunden, dass man den zwischen der höchsten Schmelzbarkeit, welche den Thonen I. Klasse eigen ist, und dem Thone der Klasse VII. von geringerer Feuerfestigkeit in 100 Thle. theilt und jedes Vielfache des Normalzusatzes (1 Thl. Kieselsäure und 1 Thl. Thonerde) = 10 setzt. Erfordert ein Thon den 4fachen Zusatz von Normalgemenge, um in gleicher Hitze ebenso unschmelzbar zu sein wie der Normalthon I (diesen gleich 100 gesetzt), so ist 100 — (4·10) = 60, dieser Thon also ein 60proc. Thon.

Prüfung auf Bindevermögen.

Das Bindevermögen eines Thones ist davon abhängig, ob derselbe fett oder mager ist, also eine grössere oder geringere Quantität Zusatzmittel zu binden vermag. Bei gleicher Feuerbeständigkeit zweier Thone ist der fettere der werthvollere, weil man ihn durch eine grössere Menge schwer schmelzbaren Zusatzes feuerbeständiger machen kann. Die Prüfung des Bindevermögens geschieht nach einem Verfahren von Bischof (38) und Benrath (39) mit Hilfe von Sand durch Beobachtung des Abstäubens. Das Bindevermögen eines Thones, ausgedrückt in einer bestimmten Zahl, lässt sich für Zwecke der Praxis hinreichend genau bestimmen durch Zusammenmischen des Thones mit Sand und Ermittelung des grösseren oder geringeren Zusammenhaltes des getrockneten Gemenges. Man setzt zu dem mehr oder weniger fetten Thone die 1, 2, 3 u. s. w. -fache Menge feinsten Quarzpulvers, das durch ein 500 Maschen auf den Quadratcentimeter enthaltendes Sieb getrieben wird, mengt sorgfältig, formt daraus Proben in Gestalt kleiner Cylinder, welche mit der Zahl, entsprechend dem Sandzusatz, bezeichnet werden, und trocknet sie. Werden diese Probekörper durch Streichen, z. B. mit einem Pinsel, geprüft, so wird sich bei einem gewissen Sandzusatz eine Masse ergeben, die sich abstäuben lässt. Die Probe, welche sich noch eben streichen lässt, ohne leichtes und reichliches Abstäuben zu zeigen, wird als Norm angenommen.

Zeigt z. B. die Probe No. 10, welche also den 10fachen Sandzusatz erfahren hat, das erwähnte Abstäuben, so wird das Bindevermögen $(B) = 10$ gesetzt.

	I. Klasse. Thon von Saarau I., ausgesuchte reinste u. streng flüssigste Varietät. Repräsentant d. Steinkohlen-Thone	II. Klasse. Geschlämmter Thon von Zettlitz. Repräsentant der Kaoline	III. Klasse. Bester belg. Thon; zweite Linie von Strud-Maiserone bei Andenne. Repräsentant der besten belg. Thone	IV. Klasse. Thon von Mühlheim, beste Durchschnittsqualität. Repräsentant von Thonen, die gut feuerfest	V. Klasse. Thon von Grünstadt, ausgelesene Sorte. Repräsentant kaolinartiger Thone auf secund. Lagerstätte	VI. Klasse. Thon bei Oberkaufungen. Repräsentant mittelmässiger Braunkohlenthone	VII. Klasse. Thon von Niederpleis. Repräsentant gewöhnlicher Braunkohlenthone
Thonerde	36·30	38·54	34·78	36·00	35·05	27·97	28·05
Kieselsäure, chemisch gebunden	38·94 } 43·84	40·53 } 45·68	39·69 } 49·64	41·00 } 47·74	39·32 } 47·33	33·59 } 57·99	30·71 } 58·32
Kieselsäure, als Sand	4·90	5·15	9·95	6·74	8·01	24·40	27·61
Magnesia	0·19	0·38	0·41	0·33	1·11	0·54	0·75
Kalk	0·19	0·08	0·68	0·40	0·16	0·97	0·72
Eisenoxyd	0·46	0·90	1·80	2·57	2·30	2·01	1·89
Kali (vorherrschend)	0·42	0·66	0·41	1·05	3·18	0·53	1·39
	17·78	13·00	12·00	11·81	10·51	9·43	8·66
	99·18	99·24	99·72	99·90	99·64	99·44	99·78
Wasseranziehung des bei 100° C. getrockneten Thones (erreichtes Maximum)	3·26	8·90	10·73	10·46	7·43	6·88	6·55
Formel für die Zusammensetzung	19·25 $(Al_2O_3$, 1·38 $SiO_3)$ + RO	12·82 $(Al_2O_3$, 1·35 $SiO_3)$ + RO	6·86 $(Al_2O_3$, 1·63 $SiO_3)$ + RO	5·96 $(Al_2O_3$, 1·51 $SiO_3)$ + RO	3·65 Al_2O_3, 1·54 $SiO_3)$ + RO	4·73 $(Al_2O_3$, 2·37 $SiO_3)$ + RO	3·89 $(Al_2O_3$, 2·37 $SiO_2)$ + RO
Feuerfestigkeitsquotient	13·95	9·49	4·21	— 3·95	— 2·37	— 1·86	— 1·64
Grad der Feuerfestigkeit	100 höchst feuerfest	70—60 vorzugsweise feuerfest	50 sehr feuerfest	45 gut feuerfest	ca 30 mässig feuerfest	20 ziemlich feuerfest	10 8 wenig aber noch feuerfest
Grad d. Bindevermögens	1—2 kaum bindend	3 wenig bindend	10—11 höchst bindend	9—10 vorzüglich bindend	8 sehr bindend	9 fast vorzüglich bindend	8—9 fast vorzüglich bindend

Ueber die Vorzüge der Normalthone gegenüber künstlichen Mischungen hat BISCHOF (40) vor Kurzem ausführliche Mittheilung gemacht.

Vorkommen der Thone.

Die wichtigsten Fundorte für Kaolin sind in Europa Morl und Trotha bei Halle, wo er aus Porphyr entstanden ist; diese Porcellanerde wird in der Berliner

Porcellanmanufaktur verarbeitet. Ferner Seylitz bei Meissen, wo er ebenfalls durch Verwitterung von Porphyr sich gebildet hat, liefert das Material der Meissener Porcellanfabrik. Die Umgegend von Aschaffenburg, Stollberg, Diendorf, Oberadsdorf und andere Orte in Niederbayern; die sogen. Passauer Porcellanerde wird von der Fabrik in Nymphenburg verarbeitet. An einigen Orten Oberfrankens (Schwefelgosse, Niederlamitz u. s. w.) und der Oberpfalz (bei Amberg). In Oesterreich: Zerlitz bei Karlsbad, Brenditz in Mähren, Prinzdorf in Ungarn. In Frankreich: St. Yrieix bei Limoges, verwittertes Gneisgebirge. In England: St. Austle in Cornwall, verwitterter Granit; Tregoning-Hill bei Helstone, sogen. cornishstone, ist ein halbverwitterter Pegmatit.

Feuerfeste Thone kommen vor am Main bei Klingenberg in Unter-Franken, am Rhein bei Coblenz, Vallendar, Köln, Lautersheim; in der Pfalz bei Grünstadt und Jockgrim, bei Wiesloch in Baden, Bunzlau in Schlesien, Schwarzenfeld, Kemnath, Amberg; Einberg bei Coburg, Hubertusburg in Sachsen. Dann in der Nähe von Namur in Belgien, bei Dreux in Frankreich, sowie in Devonshire und Stourbridge in England.

2. Unplastische, magernde Substanzen.

Nur in seltenen Fällen lässt sich der Thon so verwenden, wie er gewonnen wird, vielmehr bedarf derselbe zumeist eines Zusatzes. Fette Thone kleben zu sehr an den Formen, trocknen ungleich, verziehen sich und bekommen beim Brennen leicht Risse. Deshalb versetzt man die Thone und insbesondere die Ziegelthone mit Magerungsmitteln, welche unplastisch sind und bewirken, dass der Thon nicht mehr an den Werkzeugen hängen bleibt, sich gleichmässig trocknet und brennt. Durch den Zusatz von Magerungsmitteln werden die Eigenschaften der Thone stark beeinflusst; sie wirken auf die Zertheilbarkeit in Wasser, sowie auf die Menge des zur Bildung eines plastischen Teiges nothwendige Wasser; auf das Verhalten beim Trocknen, die Porosität, Festigkeit und Wetterbeständigkeit, wie auch auf das Verhalten bei schroffen Temperaturänderungen, die Annahmefähigkeit von Glasuren und die Dichtigkeit der Massen.

3. Flussmittel.

Dieselben sollen dazu dienen, den beim Brennen porös bleibenden Thon zum Fritten oder Schmelzen zu bringen, damit er dicht und für Flüssigkeiten undurchlässig wird. In vielen Thonen, z. B. den meisten Ziegelthonen, sind sie schon vorhanden, zu anderen, wie den Thonen für Porcellan, Steingut, Klinker, müssen sie zugegeben werden. Die wichtigsten Flussmittel sind die verschiedenen Arten der Feldspathe und der kohlensaure Kalk in Form von Kalkstein, Kreide oder Mergel. Die übrigen früher angeführten Flussmittel dienen speciellen Zwecken.

4. Glasuren.

Durch die Aufgabe von Glasuren bezweckt man poröse und glanzlose Gegenstände mit einem gegen Feuchtigkeit schützenden und weiche Geschirre mit einem harten Ueberzuge zu versehen, auch die Farbe der Masse zu verdecken und rauhe Oberflächen glatt zu machen. In gewissem Sinne wirken die Glasuren also ähnlich wie Flussmittel. Je nach ihrer Zusammensetzung kann man die Glasuren eintheilen in bleifreie, von welchen man wieder unterscheidet die Alkaliglasuren, im Wesentlichen aus Alkalisilicat bestehend, aber mehr oder weniger verbunden mit anderen Silicaten, z. B. kieselsaurer Thonerde, und die Alkali-Erdglasuren, welche aus Alkali (Potasche, Borax, Salpeter, Soda),

Kieselsäure, Thonerde und Kalk bestehen; dann in bleihaltige Glasuren, welche je nach dem Gehalte an Bleioxyd mehr oder weniger strengflüssig und wohl auch durch Metalloxyde gefärbt sind. Letztere Gruppe von Glasuren kann man nach ihren sonstigen wesentlichen Bestandtheilen noch weiter eintheilen in bleiisch-kieselige Glasur für Töpfergeschirr; bleiisch-borsäurehaltige Glasur, in welcher die Kieselsäure theilweise durch Borsäure ersetzt ist, um der Glasur mehr Glanz und Härte zu ertheilen, für feines Steingut und englisches weiches Porcellan; endlich bleiisch-zinnoxydhaltige Glasuren (Emailglasuren), leicht schmelzend, undurchsichtig, hauptsächlich Kieselsäure, Bleioxyd und Alkali enthaltend, welche durch Zinn- oder Antimonoxyd undurchsichtig gemacht und weiss oder durch Metalloxyde anderweitig gefärbt sind, für ordinäre Fayence und Ofenkacheln.

Unter Lüstern versteht man äusserst dünne Schichten von Metallen oder Metalloxyden, welche zur Dekoration der Waaren dienen. Während dickere Metallschichten den Glanz erst nach dem Brennen durch das Poliren erhalten, nimmt der Lüster denselben nur durch das Brennen an. Im Gegensatze zu den Glasuren adhäriren die Lüster nur an den damit versehenen Produkten.

Statt mit Glasur werden Thonwaaren wohl auch mit Lack versehen (lackirte Thonwaaren, Terralith); dies geschieht jedoch meist nur bei Schaustücken, weniger bei Gebrauchsartikeln.

Gewinnung und vorbereitende Bearbeitung des Thones.

Die Gewinnung oder Werbung des Thones richtet sich natürlich nach der Art seines Vorkommens und der Grösse des zu fördernden Quantums. In den meisten Fällen wird das Thonlager durch Tagebau erschlossen, in selteneren Fällen durch unterirdischen Abbau.

Die Vor- oder Aufbereitung des Thones hat den Zweck, Verunreinigungen, wie Steine, Wurzeln u. dergl. aus demselben zu entfernen, der Thonmasse möglichst grosse Homogenität, sowie genügenden Plasticitätsgrad zu verleihen.

Dies kann auf verschiedene Weise erreicht werden. Man setzt den Thon längere Zeit, manchmal Jahre hindurch, der Einwirkung der Atmosphärilien aus (41), lässt ihn Auswintern oder Aussommern, auch sortirt man den Thon und trocknet ihn an freier Luft oder künstlich durch zugeführte Wärme. Durch das Einsumpfen des Thones bezweckt man durch Wasserzugabe demselben die zur Verarbeitung geeignete Consistenz und Plasticität zu geben. Das Sumpfen wird in grossen, mit Mauerwerk oder Holzverschalung ausgekleideten Gruben (Sümpfen) vorgenommen, in welchen man den Thon und eventuell auch das Magerungsmittel in horizontalen Lagen ausbreitet, Wasser aufgiebt und die Masse fleissig durcharbeitet. Die Beseitigung von Beimengungen und das Homogenmachen des Thones kann durch sehr verschiedene Manipulationen bewerkstelligt werden. Man lässt den Thon treten (traden) durch Menschen oder Thiere, man schneidet denselben, was von Hand auf der sogen. Haubank oder mittelst besonderer Maschinen, den Thonschneidern, geschehen kann; man presst den Thon durch Siebe oder lässt denselben durch Walzen passiren; endlich kann man den Thon auch schlämmen (42). Letzteres Verfahren wird namentlich bei Kaolinen in Anwendung gebracht, welche zur Porcellanfabrikation dienen und ist im grossen Maasstabe in Gebrauch in den Thonwerken bei St. Austel in Cornwall, wo der unter dem Namen china-clay bekannte Thon gewonnen wird.

Auch die magernden Substanzen und die Flussmittel unterliegen je nach

ihrer Beschaffenheit verschiedener vorbereitender Behandlung. Diese erstreckt sich zumeist auf eine Zerkleinerung der betreffenden Substanzen durch Stampfen, Quetschen, Mahlen und Sieben, wozu je nach Umständen noch ein Schlämmprocess tritt. Besonders harte Substanzen, wie Quarz und Feuerstein, werden vor dem Zerkleinern durch Glühen und Abschrecken in Wasser in kleinere Stücke gespalten. Von diesem Verfahren wird z. B. bei der Fabrikation der Quarzziegel (Dinassteine) Gebrauch gemacht. Auch Säuren finden Verwendung, z. B. um aus zur Glasurherstellung dienendem Sande das in demselben vorhandene Eisenoxyd zu entfernen.

II. Eintheilung und Fabrikation der Thonwaaren.

Es existiren verschiedene Arten der Klassifikation der Thonwaaren. Hier möge diejenige von Knapp wiedergegeben werden, welche in Deutschland wohl am meisten angewendet werden dürfte.

Dichte Thonwaaren mit muscheligem, dicht gefrittetem Bruch.

A. Porcellan.

1. Glasirtes Porcellan.
   a) Echtes oder hartes Porcellan. Eine gleichsam geflossene, durchscheinende, klingende, weisse, gleichartige, strengflüssige, mit dem Messer nicht ritzbare Masse. Besteht aus einem unschmelzbaren plastischen Kaolin und unbildsamen Flussmitteln (Feldspath mit einem Zusatz von Gyps, Kreide und Quarz) und einer dem Flussmittel ähnlichen Glasur (Feldspath, Kaolin, Quarz, Porcellanscherben, Gyps- oder kohlensaurer Kalk, nicht aber mit Zusatz von Blei- und Zinnoxyd). Das Garbrennen der Masse erfolgt mit dem Aufbrennen der Glasur in einer Operation.
   b) Fritten- oder weiches Porcellan.
      α) Französisches oder eigentliches Frittenporcellan; gehört eigentlich nicht zu den Thonwaaren; es ist ein unvollkommen geflossenes Alkali-Erdsilicat ohne Thonzusatz, mit bleihaltiger Glasur.
      β) Englisches, weiches oder Knochenporcellan, bestehend aus Kaolin und weissbrennenden, plastischen Thonen (Pfeifenthon) mit Zusatz von Flussmitteln (Feuerstein, cornish-stone, Gyps, Knochenasche. Die Masse und die bleiisch-borsäurehaltige Glasur werden, im Gegensatz zum echten Porcellan, in zwei Operationen gebrannt.
2. Unglasirtes Porcellan, Statuenporcellan oder Bisquit.
   a) Echtes unglasirtes Porcellan.
   b) Parian oder parisches Porcellan, Statuenporcellan, aus einer dem englischen Porcellan ähnlichen, aber strengflüssigen Masse.
   c) Carrara, eine zwischen Parian und Steinzeug stehende Masse, etwas weisser und weniger durchscheinend als Parian.

B. Steinzeug.

Dichte, klingende, feinkörnige, weisse oder gefärbte Masse, mit oder ohne Glasur, nur an den Kanten oder gar nicht durchscheinend und hierdurch sich in seinen weissen Varietäten vom Porcellan unterscheidend.

1. Glasirtes Steinzeug.
   a) Weisses, porcellanartiges Steinzeug, aus plastischem, sich weiss brennendem, weniger feuerbeständigem Thon mit Zusatz von Kaolin und

Feuerstein. Als Flussmittel ein feldspathartiges Mineral. Die durchsichtige Glasur enthält Borax und Bleioxyd. Unterscheidet sich dadurch von Porcellan, dass es nicht durchscheinend ist.

b) Gemeines Steinzeug. Aus einem bei starker Hitze ohne Zusatz von Flussmitteln stark frittendem, nicht völlig feuerfestem, plastischem, mehr oder weniger gefärbtem Thon (Pfeifenthon), welcher beim Brennen wenig schwindet und als Mittel gegen die Schwindung wohl einen Zusatz von feinem Sand oder von Scherben aus gebranntem Steinzeug erhält; die Salzglasur besteht aus Thonerde-Natronsilicat.

2. Unglasirtes Steinzeug, weiss oder gefärbt.

Poröse Thonwaaren, erdig im Bruch, an der Zunge hängend, undurchsichtig.

C. Fayence.

1. Feine Fayence. Etwas klingend mit durchsichtiger, bleiischer und borsäurehaltiger Glasur.

2. Ordinäre Fayence. Ein sich gelblich brennender Töpferthon oder Thonmergel, mit undurchsichtiger, weisser oder gefärbter, zinnhaltiger Glasur.

D. Gemeine Töpferwaaren.

Sie werden aus gewöhnlichem Töpferthon oder Thonmergel hergestellt, welcher sich farbig brennt, weich und porös ist. Sie haben meist bleiische Glasur, durchsichtig, undurchsichtig oder gefärbt.

E. Ziegel.

aus unreinem, gefärbtem oder sandigem Thone hergestellt, meist mehr oder minder ungleichartig im Bruch, verschieden in Bezug auf Feuerfestigkeit, selten glasirt.

Hartporcellan oder echtes Porcellan.

Das Hartporcellan ist das werthvollste der keramischen Produkte.

Der Name Porcellan rührt von *porcella* (Schweinchen) her, der Bezeichnung einer Muschel, mit deren Schale die Form der von den Chinesen und Japanern früher verfertigten Geschirre aus Porcellanmasse Aehnlichkeit hatte. Kao-lin ist eigentlich der Name eines östlich bei Kingtetschin gelegenen Gebirges mit feldspathhaltigen Gesteinen, durch deren Verwitterung Porcellanerde entstanden ist (43). Die Erfindung des Porcellans wird den Chinesen zugeschrieben; indessen hat sich die Annahme, dass den Chinesen das Porcellan schon im 18. Jahrh. v. Chr. bekannt gewesen sei, nicht bestätigt; es wird vielmehr behauptet, es sei das Porcellan in China erst im 9. Jahrh. unter dem Namen Yao bekannt geworden und erst 100 Jahre später sollen sie das Blau unter der Glasur kennen gelernt haben. Im 13. Jahrh. fing man an, die Porcellangefässe mit farbigem Grund und sogar mit Malereien zu versehen. In der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts lernte man auf glasirten Porcellangegenständen farbige Verzierungen anbringen (44). Im 18. Jahrh. beginnt bereits der Rückgang der Porcellanindustrie Chinas und die heutigen Produkte stehen weit gegen die Erzeugnisse des 16. Jahrhunderts zurück. Die japanische Porcellanfabrikation ist weit jünger als die chinesische, während aber die Masse des chinesischen Porcellans immer noch vorzüglich ist, sind die Japaner namentlich in der Dekoration ihrer Produkte voraus.

Die Jahrhunderte lang in Europa fortgesetzten Bemühungen, das chinesische Porcellan nachzuahmen, wurden erst spät von Erfolg gekrönt. 1704 gelang es JOHANN FRIEDRICH BÖTTGER, das braune Jaspisporcellan und 1709 weisses, hartes Porcellan herzustellen. 1710 wurde auf der Albrechtsburg zu Meissen unter BÖTTGER's Leitung die erste Porcellanfabrik in Europa gegründet. In Frankreich stellte man fast zur gleichen Zeit das Frittenporcellan her, aber erst zu Anfang des 19. Jahrh. ging man auch in Sèvres zur Fabrikation harten Porcellans über. In

England stellte man zuerst ebenfalls weiches Porcellan her. Die Fabrikation der Thonwaaren in England nahm aber erst einen Aufschwung, als ASTBURY um das Jahr 1725 den Zusatz von gepulvertem Feuerstein zur Thonmasse, welche vorher nur aus plastischem Thon hergestellt wurde, einführte, und J. WEDGEWOOD einige Jahre später (1730—1795) seine grosse Verbesserung der Thonwaaren-Industrie nutzbar machte.

Nach EHRENBERG (45) soll das Porcellan eine geschmolzene Masse sein, in welcher aber die Kaolin-Kügelchen unter dem Mikroskop deutlich zu erkennen seien. Nach Versuchen von BEHRENS (46) ist dies jedoch nicht richtig; vielmehr ist der Quarz der einzige Bestandtheil des Porcellans, welcher wenigstens theilweise den festen Aggregatzustand behalten hat, insofern die Kanten der beobachteten Glassplitter abgerundet waren. Uebrigens hat BEHRENS auch hartes Porcellan mikroskopisch untersucht, welches keine Quarztheilchen erkennen liess.

Die Rohmaterialien zur Porcellanfabrikation sind Kaolin und Feldspath, als Surrogate für letzteren wohl auch Gyps und Kreide. Um dem Schwinden entgegen zu wirken, giebt man zuweilen noch einen Zusatz von Quarzsand oder Porcellanscherben, doch muss man hiermit vorsichtig sein, weil bei der mageren Beschaffenheit des Kaolins und dem magernden Feldspathzusatz die Porcellanmasse ohnedem schon kurz und wenig bildsam ist. Die in der Berliner Porcellanmanufaktur verwendete Masse besteht nur aus Kaolin und Feldspath ohne Zusatz eines Flussmittels; die Zusammensetzung der Massen von Nymphenburg, Wien und Meissen ergiebt die folgende Tabelle.

Nymphenburg		Wien		Meissen	
Kaolin von Passau	65	Kaolin von Zerlitz	34	Kaolin von Aue	18
Sand	4	„ „ Passau	25	„ „ Sosa	18
Quarz	21	„ „ Unghvar	6	„ „ Seilitz	36
Gyps	5	Quarz	14	Feldspath	26
Bisquitscherben	5	Feldspath	6	Scherben	3
		Scherben	3		

Der Kaolin wird mit Wasser angerührt und von den gröberen Theilen durch Abschlämmen getrennt; Feldspath wird auf Kollermühlen oder durch Walzen gemahlen, zuletzt unter Zugabe von Wasser; der Quarz wird geglüht, abgeschreckt, gemahlen und geschlämmt. Findet Sand Verwendung, so muss derselbe gewaschen werden. Man lässt sämmtliche Materialien absitzen, zieht das überstehende Wasser ab und bestimmt in dem zurückbleibenden Schlamm die Trockensubstanz. Hiernach mischt man die verschiedenen Substanzen in dem Verhältniss wie es für die betreffende Fabrikation im Gebrauche ist, in besonderen mit Rührwerk versehenen Mischgefässen und bringt nun die Masse in knetbaren Zustand mit einem Wassergehalt von etwa 25%. Dies geschieht am zweckmässigsten durch Abpressen der gemischten Masse in Filterpressen. Darauf sucht man die Masse möglichst homogen zu machen, was man durch Kneten, Schlagen und Treten derselben erreicht, wodurch auch die Luftblasen aus der Masse entfernt werden. Zur Erhöhung der Plasticität der Porcellanmasse unterwirft man dieselbe einem Faulungsprocess, indem man dieselbe längere Zeit in mässig warmen Räumen liegen lässt. Die in der Thonmasse enthaltenen organischen Substanzen oder auch solche, welche man absichtlich zugegeben hat, wie Jauche, Moorwasser, Melasse, gerathen in Fäulniss. Es treten reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff auf, sehr wahrscheinlich in Folge Reduction des schwefelsauren Kalkes zu Schwefelcalcium und Zerlegung des letzteren durch Kohlensäure. Es scheint jedoch, wie wenn sich bei diesem Fäulnissprocess auch

schwefelhaltige, organische Produkte bildeten, wenigstens lässt der Geruch der gefaulten Masse darauf schliessen. Während des Faulens nimmt die Masse eine blaue oder schwarze Farbe an, wahrscheinlich in Folge Bildung von Schwefeleisen, wird aber an der Luft wieder weiss, weil sich Eisenvitriol bildet, der mit den Waschwässern entfernt wird; auch brennt sich die gefaulte Masse vollständig weiss (47). Nach dem Faulen wird die Masse vom Arbeiter nochmals zerschnitten und wieder zu Ballen geformt. Bei der Zubereitung der Porcellanmasse muss die grösste Reinlichkeit herrschen; würden z. B. organische Stoffe in die Masse gelangen, so könnten dieselben Veranlassung zur Blasenbildung beim Brennen geben. Eisen würde beim Brennen in Folge der Bildung von Oxyd gelbe Flecken verursachen. Aus letzterem Grunde wird das Schneiden der Thonmasse auch mittelst Messingdrahtes bewirkt.

Das Formen der fertigen Porcellanmasse kann entweder durch Drehen auf der Töpferscheibe oder durch Verwendung von Formen erzielt werden. Die Töpferscheibe besteht in ihrer einfachsten Construction aus einer Platte aus Holz oder anderem Material von solchem Durchmesser, dass das grösste Arbeitsstück darauf Platz hat; diese Platte ist auf einer senkrechten eisernen, mit Schwungrad versehenen Axe angebracht. Der Antrieb der Töpferscheibe kann entweder durch den Fuss des Arbeiters oder durch Maschinenkraft geschehen. Sollen oblonge Gegenstände geformt werden, so benutzt man Töpferscheiben, welche sich excentrisch drehen. Die Formgebung auf der Scheibe besorgt der Arbeiter in der Hauptsache mit der Hand, welche er durch Eintauchen in Schlicker (in Wasser suspendirte Porcellanmasse) stets schlüpfrig erhält. Der Dreher vollendet die Form des Gegenstandes mit Hülfe des Steges, einer Schablone aus Eisenblech, welche senkrecht zur Töpferscheibe gestellt ist. Hierauf schneidet er das fertiggeformte Stück mit einem feinen Messingdraht von der Scheibe ab und setzt es vorsichtig auf ein Brett, um es für die weitere Bearbeitung trocknen zu lassen. Gegenstände, welche sich nicht auf der Scheibe drehen lassen, werden in Gypsformen hergestellt und zwar entweder durch Pressen oder durch Giessen. Zum Einpressen in die Form kann man sich trockener oder weicher teigiger Masse bedienen. Zum Formen von Gegenständen mit kreisrundem Querschnitt bringt man die Masse zuerst entweder in Ballen (Ballenformerei) oder in Lappen (Schwartenformerei), je nach Grösse und Gestalt des Gegenstandes. Um z. B. Henkel zu Tassen zu formen, wendet man kleine Ballen an, welche man in die beiden Hälften der Gypsform presst, diese legt man dann auf einander und drückt stark zusammen, wobei die Thonmasse alle Vertiefungen ausfüllt und ein kleiner Ueberschuss in die Nähte der beiden Formtheile dringt. Das Formen mit Lappen wird hauptsächlich da angewendet, wo dünne Wände herzustellen sind; die Lappen erhält man durch Auswalzen der Ballen. Bei flachen Gefässen, z. B. Tellern, formt man die innere Oberfläche mit einem Lappen über einen Gypskern und stellt die äusseren Contouren durch Abdrehen mit einer Schablone auf der Scheibe her. Das Entleeren der Formen, namentlich wenn dieselben nur aus zwei Hälften bestehen, geschieht einfach dadurch, dass man den oberen Theil der Form abnimmt und mit einem Stück weicher Masse den geformten Gegenstand aus dem unteren Theil der Form heraushebt. Man lässt die Gegenstände gerne lange in den Formen verweilen, weil sie dadurch mehr Wasser an die Form abgeben und an Festigkeit gewinnen. Das Formen von trockener Masse unter Zuhilfenahme von Pressen wird zumeist nur da angewendet, wo es auf scharfe Contouren an dem herzustellenden Gegenstande nicht ankommt und

findet deshalb in der Porcellanfabrikation nur wenig Anwendung. Nur sehr kleine Gegenstände, wie z. B. Porcellanknöpfe, werden in Pressen hergestellt.

Die sogen. Lithophanien (Lichtbilder), zuerst im Jahre 1827 von BOURGOING in Paris gefertigt, sind in Gypsformen mit Reliefzeichnungen gepresste, dünne, unglasirte Porcellanplatten, welche, je nachdem die einzelnen Stellen dicker oder dünner sind, sich verschieden durchscheinend zeigen, wenn man sie gegen das Licht hält.

Die Lithogonien (Emailschattenbilder) hingegen müssen im auffallenden Lichte betrachtet werden, weil die dunkelsten Stellen am meisten vertieft sind. Man formt die Gegenstände durch Eindrücken in Thonmasse und füllt diese mit halbdurchsichtiger, gefärbter Glasur aus. Dabei kommt auf die vertieften Stellen eine dickere Glasurschicht als auf die erhabenen und demgemäss erscheinen die letzteren heller als die ersteren.

Henkel für grosse Gegenstände stellt man gern hohl her, um zu vermeiden, dass sie zu schwer werden. Man formt dieselben durch Giessen in Gypsformen. Nach demselben Verfahren werden auch Porcellanröhren und Retorten geformt. Die zum Giessen bestimmte Porcellanmasse wird mit Wasser zu einem rahmdicken Brei angerührt, welcher keine Luftblasen und keine Knoten enthalten darf. Vor dem Guss wird die Innenseite der Formen mittelst eines Pinsels mit einer dünnen Schicht Porcellanmasse überzogen. Man füllt nun die Form mit dem Massebrei an, wobei dafür natürlich zu sorgen ist, dass die Luft aus der Form entweichen kann und wartet ab, bis die Gypsform so viel Wasser aus der Masse aufgesogen hat, dass eine dünne Masseschicht sich im Innern der Form abgesetzt hat. Man giesst nun den flüssigen Theil der Masse ab, füllt eine neues Quantum Brei nach und wiederholt dies so lange, bis die gewünschte Wandstärke des Gegenstandes erreicht ist. Ein Apparat zum Giessen von Porcellangegenständen unter Benutzung von Pressluft ist von der Gesellschaft Minton in Stocke-upon-Trent angegeben (48). Die geformten Gegenstände werden nun getrocknet und zwar geschieht dies an der Luft oder man setzt sie um die äussere Umhüllung der dritten (obersten) Kammer des Porcellanofens; im getrockneten Zustande sind die Gegenstände ausserordentlich zerbrechlich.

Um die getrockneten Gegenstände zur Aufnahme der Glasur zu befähigen, werden dieselben schwach gebrannt (Verglühen, Rohbrennen). Dieses Verglühen wird bei einer Temperatur von 7—800°, bei den Oefen mit direkter Feuerung gewöhnlich in der dritten Kammer vorgenommen und bezweckt, die Porcellanwaaren porös zu machen, damit sie das Wasser der Glasurmasse rasch aufsaugen können. Aus verglühtem Porcellan sind z. B. die Thonzellen der galvanischen Batterieen hergestellt.

Sowohl beim Verglühen, wie beim später folgenden Gaarbrennen kann man die feinen Porcellanwaaren nicht direkt in den Ofen setzen, sondern sie müssen, um sowohl ihre Farbe wie auch ihre Form zu erhalten, in sogen. Kapseln geschützt werden. Die Form dieser Kapseln ist verschieden, jedoch immer so, dass man dieselben übereinander säulenartig aufsetzen kann; zumeist verwendet man cylindrische Kapseln. Die Zusammensetzung der Kapselmaasse muss sich nach der Art der zu brennenden Gegenstände richten und ist demgemäss verschieden. Sie muss strengflüssiger und schwerer erweichbar als das Porcellan sein, dabei sehr mager, damit sie beim Brennen wenig schwindet und häufigen und bedeutenden Temperaturwechseln widerstehen kann, ohne zu springen. Die Kapseln müssen ausserdem hinreichend stark sein, um das Gewicht der ganzen Säulen tragen zu können. Man fertigt sie daher in den meisten Fällen aus plastischem Thon mit einem möglichst grossen Zusatz von gröblich gemahlener Chamotte aus Kapselscherben an; sie werden über Gypsformen auf der Scheibe aus Lappen geformt und mit der Schablone abgedreht. Stücke, welche mit Glasur versehen gebrannt werden, müssen beim Einsetzen in die Kapseln durch zwischengelegte Thonstückchen (Pinnen) oder Platten vor gegenseitiger Berührung geschützt werden, weil sie sonst, in Folge Schmelzens der Glasur, nach dem Brande aneinander haften würden.

Nach dem Verglühen werden die Porcellanwaaren mit Glasur versehen. Die Porcellanglasur ist ein Glas von qualitativ gleicher Zusammensetzung wie die gebrannte Masse, der sogen. Scherben. Sie ist strengflüssig, vollkommen blasenfrei und farblos, so dass die weisse Masse des Porcellans dadurch sichtbar ist. Die Glasur ist etwas leichter schmelzbar als das Porcellan selbst, deswegen ärmer an Thonerde und reicher an Kieselsäure und Flussmittel (Kalk, Alkalien) als dieses. Die Schmelzbarkeit der Glasur muss in einem ganz bestimmten Verhältniss zur Schmelzbarkeit der Masse stehen, sie muss gerade dann vollkommen geschmolzen sein, wenn die Masse im Ofen weich wird und zu verglasen beginnt. Eine zu strengflüssige Glasur schmilzt nicht, wenn die Masse erweicht und kann sich deshalb nicht richtig mit derselben verbinden; ist die Glasur zu leichtflüssig, so tritt ebenfalls keine genügende Verbindung mit der Masse ein, weil die Glasur zu früh schmilzt und abtropft. Sehr wesentlich zur Erzielung brauchbaren Porcellans ist es auch, dass der Ausdehnungscoëfficient bezw. Schwindungsgrad von Masse und Glasur möglichst gleich sind. Das Haarrissigwerden und das Abspringen der Glasur haben in der ungleichen Ausdehnung von Scherben und Glasur ihren Grund. Zieht sich die Glasur stärker zusammen als der Scherben, so entstehen Haarrisse, zieht sich der Scherben stärker zusammen, so springt die Glasur ab. Im Allgemeinen werden Glasuren um so stärker und früher haarrissig werden, je dicker sie liegen; je dünner sie sind, desto länger kann man sie rissefrei erhalten; aber bei ungleicher Ausdehnung von Scherben und Glasur wird die Glasurrissigkeit doch immer eintreten und man kann letztere nicht dadurch vermeiden, dass man die Glasur dünn auflegt. Nachstehende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der Porcellanglasur der Manufakturen in Berlin und Meissen:

Berlin		Meissen	
Kaolin von Morl bei Halle	31 Thle.	Kaolin von Seilitz	37 Thle.
Quarzsand	43 „	Quarz	37 „
Gyps	14 „	Kalk von Pirna	17·5 „
Porcellanscherben	12 „	Porcellanscherben	8·5 „

Das Berliner Porcellan, welches bei den Chemikern in so gutem Ansehen steht, setzt sich im Wesentlichen zusammen aus einem thonerdefreien Glase und dem Thonerdesilicat, $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$; letzteres aber in solcher Menge, dass es nicht transparent und flüssig wird. Da nach den Versuchen von Bischof (l. c.) dieses Thonerdesilicat bei Weissglühhitze sich verglast, so ist anzunehmen, dass es mit dem übrigen Glase zu einer sehr zähen, gleichartigen Masse zusammenschmilzt. Da ausserdem das Berliner Porcellan dieselben Silicate im Scherben wie in der Glasur enthält, so wird die Vereinigung von Glasur und Scherben eine höchst innige sein. Ein Porcellan von solch gleichmässiger Zusammensetzung wird deshalb die höchstmöglichste Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien besitzen und auch gegen Temperaturwechsel unempfindlich sein, weil keine Haarrisse in demselben entstehen können.

Farbige Porcellanglasuren werden bis jetzt wenig verwendet, weil es bei der hohen Temperatur der Porcellanöfen und den bald oxydirenden, bald reducirenden Eigenschaften der beim Brennen auftretenden Gase schwierig ist, mit Sicherheit bestimmte Farben beim Brande zu erzielen.

Das Glasiren des Porcellans geschieht dadurch, dass man die fein gemahlene Glasurmasse in Wasser dünn aufschlämmt und die zu glasirenden Gegenstände in die Flüssigkeit eintaucht. Das verglühte Porcellan saugt das

Wasser begierig auf und die suspendirte Glasurmasse setzt sich wie auf einem Filter gleichmässig auf der Oberfläche des Porcellans ab. Je nachdem man mehr oder weniger Glasurmasse im Wasser suspendirt oder die Gegenstände länger oder kürzer in die Flüssigkeit eintaucht, hat man es in der Hand, eine beliebig dicke Glasurschicht zu erzeugen. Die Stellen, wo der Arbeiter das Gefäss mit den Händen gehalten hat, bleiben natürlich frei von Glasur und diese Stellen müssen nachträglich durch Aufstreichen von Glasur mittelst Pinsels ausgebessert werden. Andererseits muss dort, wo der Porcellangegenstand in der Kapsel aufliegt, vor dem Einsetzen in die Kapsel die Glasur mit dem Messer abgeschabt werden, um zu verhindern, dass der Gegenstand beim Brennen anschmilzt. Deshalb zeigen die Porcellangefässe alle einen unglasirten Bodenrand, wodurch sie sich leicht von Steingutwaaren unterscheiden lassen. Da die Porcellanmasse an allen Stellen, wo sie mit Fett in Berührung kam, keine Glasur aufnimmt, so kann man, um bestimmte Stellen nach dem Brennen matt erscheinen zu lassen, auf diese ein Gemisch von geschmolzenem Talg und Wachs auftragen, welches beim Brennen zerstört wird und dann eine matte Zeichnung auf glänzendem Grunde erscheinen lässt.

Das Brennen des Porcellans erfolgt in Porcellanöfen. Während man früher allgemein Holz als Feuerungsmaterial anwendete, wird jetzt vorzugsweise langflammige Steinkohle benutzt. Die Oefen älterer Construction mit direkter Feuerung bestehen aus zwei oder drei übereinander befindlichen Kammern, welche im Innern mit Chamottesteinen ausgekleidet und von denen die beiden untersten überwölbt sind. Die Wölbungen sind durchbrochen, um der Hitze den Eintritt in die oberen Kammern zu ermöglichen. Die dritte, oberste Kammer ist offen, auf sie setzt sich direkt die Esse auf. Die höchstgelegene Kammer (je nach Construction die zweite oder dritte), welche natürlich auch die niederste Temperatur hat, dient als Verglühraum. Die Feuerungen befinden sich unten um den Ofen vertheilt und die Flamme schlägt seitlich direkt oder wohl auch durch eine schachbrettartig durchbrochene Wand in den Brennraum hinein. Man setzt die mit Porcellan gefüllten Kapseln durch die Füllöffnungen in den Ofen zu Säulen (Stösse) über einander geschichtet derart ein, dass zwischen den Stössen Canäle leer bleiben, welche der Flamme das Durchschlagen ermöglichen. Ist der Ofen gefüllt, so werden die Füllöfinungen vermauert und man giebt zuerst durch etwa 10—12 Stunden ein schwaches, langsam ansteigendes Feuer (Lavir- oder Flattirfeuer), bis der Ofen auf starke Rothglühhitze gebracht ist. Hierauf beginnt man mit dem Gut-, Glatt- oder Scharffeuern, welches etwa 18 Stunden fortgesetzt wird und wobei das Porcellan einer Temperatur von 16—1700° ausgesetzt ist. Um den Brand controliren zu können, sind im Ofen Probeöffnungen angebracht, in welche man vor Beginn des Feuerns in besonderen Kapseln glasirte Probescherben einsetzt. Befindet sich der Ofen in Weissglut, so nimmt man die Probescherben heraus und beobachtet den Schmelzgrad ihrer Glasur. Ist der Brand beendigt, so werden die Feuerungen verschlossen und man lässt den Ofen erkalten, wozu 3—4 Tage erforderlich sind. Zum Gelingen eines guten Brandes ist nicht nur sehr hohe Temperatur und reichliche Flammenentfaltung erforderlich, sondern die Flamme muss auch eine bestimmte Beschaffenheit haben, da durch letztere die Farbe des Produktes wesentlich beeinflusst wird. Im Allgemeinen soll das Flattirfeuer mit oxydirender, das Scharffeuer mit reducirender Flamme betrieben werden. In neuerer Zeit hat man übrigens auch in der Porcellanindustrie die Gasfeuerung angewendet und sind insbesondere mit

dem MENDHEIM'schen Porcellangasbrennofen günstige Ergebnisse erzielt worden; die Waare wird gleichmässig gebrannt, Verziehung und Risse kommen selbst bei grossen Stücken selten vor und die Ersparnisse an Kapseln und Brennstoff sind bedeutend (49).

Nach genügender Abkühlung des Ofens schreitet man zum Entleeren desselben und nimmt dabei gleichzeitig ein Sortiren des gebrannten Porcellans vor. Man unterscheidet als Feingut alles fleckenlose, blasenfreie, nicht verzogene und gerissene, milchweisse Porcellan mit spiegelglatter Glasur. Dasselbe zeigt ein specifisches Gewicht von 2·075—2·493. Als Mittelgut wird Porcellan von weniger weisser Farbe und weniger glatter Glasur mit nur kleinen Fehlern, welche nicht nachtheilig sind, verbessert oder durch Malen verdeckt werden können, bezeichnet. Wie KNAPP (50) gefunden hat, kann das Porcellan eine rauchgelbe bis dunkelbraune Farbe annehmen, wenn aus den Brennmaterialien herrührende Destillationsprodukte auf die eben erst gesinterte Glasur einwirken und eine Reduction von Sulfaten zu Sulfiden bewirken. Graue Färbungen können durch Eisenoxyduloxyd, tiefschwarze Farbe dadurch hervorgerufen werden, dass in Weissglühhitze stehendes Porcellan, dessen Glasur vollständig geflossen ist, von Rauch getroffen wird (51). Flecken in der Glasur können auch dadurch verursacht werden, dass während des Brandes Körner von den Kapseln abbröckeln und in der Glasur festbrennen (sogen. Krätze). Diese können durch entsprechendes Poliren mit Sandsteinscheiben, Scheiben aus verglühtem Porcellan und schliesslich Holzscheiben entfernt werden. Stücke mit schlecht geflossener eierschaliger Glasur, von gelblicher Farbe, Wund und Verbiegungen betrachtet man als Ausschuss. Eine eierschalige, viele Pünktchen zeigende und deshalb weniger glänzend erscheinende Glasur entsteht, wenn diese nicht hinreichend schmelzbar oder unvollkommen gebrannt war. Der sogen. Wund (Windungen) zeigt sich, in Folge der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Porcellanmasse gegen Druck, an auf der Scheibe hergestellten Stücken als Spirallinien, welche beim Aufdrehen der Stücke durch den Druck der Finger entweder von der Mitte gegen auswärs oder von unten nach aufwärts entstanden. Verbiegen oder Verziehen tritt besonders dann ein, wenn das Porcellan von der Flamme einseitig erhitzt wurde oder die Masse fehlerhaft zusammengesetzt und deshalb zu leicht schmelzbar war. Unverkäufliche Stücke mit Rissen und Blasen und groben Verziehungen der Formen werden zum Bruch gerechnet. Zeigen Stücke in Folge Verschiedenheit der Ausdehnungscoëfficienten von Glasur und Scherben Haarrisse von einer gewissen Regelmässigkeit und in grosser Anzahl, so werden sie als craquelirtes Geschirr bezeichnet. Nach JULIEN (52) verfertigen die Chinesen absichtlich solches Geschirr durch Zugabe von Speckstein zur Glasur. Die Risse werden dann durch Eintauchen in schwarze oder rothe Farbe sichtbar gemacht. Der beim Porcellanbrennen sich ergebende Bruch wird meist zur Bereitung von Glasur wieder verwendet, zerbrochene Kapseln werden nach entsprechender Zerkleinerung der Kapselmasse wieder zugesetzt.

Die Farben, welche zur Dekoration des Porcellans verwendet werden, sind gefärbte Gläser, welche durch Aufschmelzen (Einbrennen) auf die Porcellanmasse Festigkeit und Glanz erlangen. Nach der Art ihres Verhaltens in der Hitze theilt man die Porcellanfarben ein in Scharffeuerfarben und Muffelfarben. Erstere enthalten Metalloxyde, welche so feuerbeständig sind, dass sie die Hitze des Scharffeuers ertragen; sie werden unter der Glasur aufgetragen und mit derselben geschmolzen. Als Scharffeuerfarben finden Verwendung: Eisen-

und Manganoxyd für Schwarz und Braun, Uranoxyd für Schwarz, Iridium und Platin für Schwarz und Grau, Kobaltoxyd für Blau, Chromoxyd für Grün, Nickeloxyd für Olivengrün, Titanoxyd für Gelb, Gold für Rosa. Da die meisten Metalloxyde bei der Temperatur des Scharffeuers sich ganz oder theilweise verflüchtigen, auch einen unreinen Farbenton erzeugen, so verwendet man in der Porcellanmalerei hauptsächlich Muffelfarben; diese werden nach dem Glasiren auf der Glasur aufgetragen und in der Muffel eingebrannt. Indessen kann das färbende Metalloxyd nicht für sich allein angewendet werden, sondern dasselbe muss mit einem Flussmittel vermischt werden, welches dazu dient, die Farbe mit der Unterlage zusammenzuschmelzen. Die Zusammensetzung der Flussmittel muss sich daher nach der Beschaffenheit der Masse oder Glasur, auf welchen die Farbe befestigt werden soll und nach den Eigenschaften der Farbe selbst richten. Für Herstellung solcher Flussmittel finden Quarzsand, Feldspath, Borax oder Borsäure, Salpeter, Potasche, Soda, Mennige oder Bleioxyd, sowie Wismuthoxyd in wechselnden Verhältnissen Verwendung. Die meisten Metalloxyde besitzen schon von Natur aus den gewünschten Ton; sie werden nur mit dem Flussmittel zusammengerieben und als Farbe benutzt. Andere Metalloxyde erhalten die Färbung erst, wenn sie durch Schmelzen in Silicate oder Borate übergeführt sind. So müssen sich z. B. Kobaltoxyd und Kupferoxyd erst mit Kieselsäure und Borsäure, Antimonoxyd mit dem Bleioxyd des Flusses verbinden, damit eine blaue, grüne oder gelbe Farbe sich bildet. Diese Farben heissen Schmelzfarben, weil sie ihre Farbe erst erhalten, wenn sie mit dem Flussmittel zusammengeschmolzen werden, zum Unterschied von den sogen. Frittefarben, welche vor ihrer Verwendung gefrittet, d. h. in einen halbverglasten Zustand übergeführt werden müssen. Bei der Verwendung von Muffelfarben zum Bemalen des Porcellans ist es unvermeidlich, das Arbeitsstück zum zweiten Male einer ebenso hohen Temperatur auszusetzen, als zum Brennen der Glasur erforderlich war; denn die Glasur muss abermals schmelzen, damit sich die Farbe mit ihr verbinden und Härte, Festigkeit und Glanz der Glasur annehmen kann. Die Muffelfarben müssen, ehe sie aufgetragen werden können, mit Wasser, welchem ein Klebemittel, wie Gummi oder Zucker, zugesetzt ist, oder, was häufiger geschieht, mit Oel abgerieben werden, damit sie auf der Oberfläche des Porcellanstückes haften bleiben. Das gebräuchlichste Verdünnungsmittel ist das Terpentinöl, welches rectificirt und vollkommen frei von Harz sein muss, auch Lavendelöl wird zu gleichem Zweck benutzt (53). Wie ihr Name sagt, werden die Muffelfarben in der Muffel eingebrannt. Letztere ist aus einem Gemisch von 1 Thl. feuerfestem Thon und 2 Thln. Chamotte hergestellt und wird im Muffelofen zum Glühen erhitzt. Als Feuerungsmaterial wird sowohl Holz wie Steinkohle verwendet. Die vordere Wand der Muffel dient als Thüre zum Eintragen der Gegenstände; die obere Wand der Muffel trägt ein Abzugsrohr für die sich bildenden Dämpfe. Durch ein Schauloch beobachtet man, wann die Farben in der Muffel anfangen zu fliessen, was schon bei lebhafter Rothglut der Fall ist. Sobald sich eine spiegelnde Oberfläche zeigt, sind die Farben geschmolzen und es darf dann nicht mehr weiter erhitzt werden, weil sonst die Farben in einander fliessen. Schliesslich lässt man die Gegenstände langsam in der Muffel erkalten.

Das Vergolden, Versilbern und Platiniren des Porcellans kann auf verschiedene Weise bewerkstelligt werden. Man fällt das Gold aus seiner Lösung fein vertheilt, reibt es mit als Flussmittel dienendem basischem Wismuthnitrat

sowie mit Oel zusammen und trägt es auf das Porcellan auf. Auch das sogen. Muschel- oder Malergold, welches aus den Schabinen von der Bereitung des echten Blattgoldes besteht, wird verwendet und mit Zucker, Salz oder Honig zusammengerieben. Das Gold muss auf von Fett vollständig befreite Flächen des Porcellans aufgetragen werden, da sonst das Gold nicht haftet. Das Einbrennen geschieht in der Muffel. Das Gold selbst schmilzt dabei nicht, sondern wird nur durch den schmelzenden Fluss auf dem Porcellan festgehalten; deshalb erscheint das Gold nach dem Brennen matt und muss noch polirt werden. Nach dem Meissener Verfahren kann man Glanzgold auf dem Porcellan abscheiden, wenn man 8—16§ Gold in Form von Goldchlorid, Schwefelgold oder Knallgold in Oel einreibt und in der Muffel aufbrennt. Silber und Platin werden selten zur Verzierung von Porcellan verwendet; sie werden in ganz ähnlicher Weise auf dem Porcellan befestigt, wie das Gold. Um das Schwarzanlaufen von Silberverzierungen zu verhüten, kann man vor dem Brennen auf dem Silber eine dünne Schicht Gold ausbreiten. Es entsteht dann eine weisse Legirung von Gold-Silber, welche gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich ist.

Fritten- oder weiches Porcellan.

Das französiche weiche Frittenporcellan, auch RÉAUMUR'sches Glasporcellan genannt, gehört, wie schon erwähnt, nicht eigentlich zu den Thonwaaren, da es keinen Thonzusatz erhält und wurde bis zu Anfang dieses Jahrhunderts in Italien und Frankreich, namentlich in Sèvres hergestellt, bis man mit Auffindung der Thonlager von St. Yrieix und Alençon auch dort zur Fabrikation des Hartporcellans überging. Neuerdings wird es in Frankreich wieder fabricirt, weil das weiche Porcellan wegen seiner leichten Schmelzbarkeit viel zartere Farbennuancen hervorzubringen gestattet und sich deshalb besonders für Dekorationsstücke eignet.

Das französische weiche Porcellan ist weiss und durchscheinend, von fast glasiger, feinkörniger Textur und im Ansehen dem chinesischen oder sächsischen Porcellan ähnlich. Es verträgt aber keinen starken Temperaturwechsel ohne zu springen und schmilzt bei hoher Temperatur. Es wird hergestellt, indem man ein inniges Gemenge von Soda, Kochsalz, Salpeter, Alaun, Gyps, Schwerspath und Sand durch Erhitzen in eine glasartige Masse verwandelt (frittet) und diese dem aus Kreide und gypshaltigem Mergel bestehenden eigentlichen Körper zumischt. Man versieht dieses Porcellan mit einer bleihaltigen Glasur, welche härter als die des gewöhnlichen Töpfergeschirres, aber weicher als diejenige des Hartporcellans ist. Sie besteht der Hauptsache nach aus Sand, Soda, Mennige und zuweilen Borax. Wie LAUTH (54) gezeigt hat, kann man französisches weiches Porcellan auch mit Hilfe von STAS'schem Glas herstellen. Dieses besteht aus

Sand	77·0	entsprechend	Kieselsäure	77·0
Soda	8·5		Natron	7·7
Salpeter	16·5		Kali	5·0
Kreide	18·4		Kalk	10·3

Hieraus bereitet man sich für französisches Porcellan folgende Masse:

STAS'sches Glas	27·45	entsprechend	Kieselsäure	80·31
Sand von Fontainebleau	49·02		Thonerde	2·62
Kreide	16·66		Kalk	13·27
Weisse Erde von Dreux	6·86		Alkalien	3·80

Das bei etwa 1300° gebrannte Bisquit ist sehr weiss, schön durchscheinend und nimmt gut Glasuren an. Als Glasur wurde ein Gemisch aus 36·98 Thln. Sand, 38·44 Thln. Mennige, 8·76 Thln. Soda und 15·82 Thln. Salpeter verwendet.

Dem französischen Porcellan steht nahe das Kryolithglas oder Heissgussporcellan (55) (vergl. auch den Artikel »Glas« dieses Handwörterbuch Bd. 4, pag. 393.)

Das englische weiche Porcellan, auch natürliches genannt, weil man sich zu seiner Darstellung natürlich vorkommender Substanzen bedient, wurde zuerst um das Jahr 1752 von Cheffers in Liverpool dargestellt und steht in seiner Zusammensetzung zwischen dem Fritten- und Hartporcellan, nach seinen äusseren Eigenschaften zwischen der feinen Fayence und dem Hartporcellan. Von der Fayence unterscheidet es sich durch die durchscheinende Masse und die grössere Härte der Glasur, vom echten Porcellan durch die grössere Schmelzbarkeit der Masse und die bleiische Glasur, welche mit dem Messer geritzt werden kann; es schmilzt bei einer Temperatur, bei welcher das echte Porcellan noch nicht gar gebrannt ist. Die Masse besteht aus Kaolin und plastischem, sich weiss brennendem Thon mit Zusatz von Flussmitteln (Feuerstein, cornish-stone, Gyps oder Knochenasche), die Glasur ist ein leichtflüssigeres Bleiglas aus Bleioxyd, cornish-stone, Feuerstein, Kreide und Borax zusammengesetzt. Die Masse braucht zum Brennen verhältnissmässig geringe Temperatur, ist dem Verziehen weniger ausgesetzt und bedarf deshalb geringerer Scherbenstärke. Auch das englische weiche Porcellan eignet sich besonders gut zur Dekoration mit Farben. Die Massen werden auf verschiedene Weise bereitet, entweder, indem die Bestandtheile einfach zusammengemischt werden oder, indem man einen Theil derselben zuerst frittet und dann mit Kaolin oder Thon mischt. Als Beispiel für die Zusammensetzung eines englischen weichen Porcellans diene das Folgende:

Masse		Glasur		
Thoniger Kaolin	11	Feldspath	48	Diese Bestandtheile werden gefrittet und beim Mahlen mit 11—12 Thln. Mennige gemischt.
Plastischer Thon	19	Feuerstein . . .	9	
Feuerstein . .	21	krystallisirter Borax	22	
Knochenerde .	49	Flintglas	21	

Weisskopf (56) empfiehlt zur Darstellung einer weissen, durchscheinenden Bisquitmasse, welche sich gut formt und im Feuer gut steht, eine Mischung aus feinst pulverisirtem norwegischem Feldspath mit gut gefaultem Karlsbader Thon bis zum Plastischwerden; zur Erzielung von Fettglanz und leichterer Schmelzbarkeit wird Knochenasche zugegeben.

Unglasirtes Porcellan.

Das echte unglasirte Porcellan, Statuenporcellan oder Bisquit ist nichts weiter als die im Scharffeuer gebrannte, unglasirte Masse des Hartporcellans. Seine Oberfläche ist rauh und matt, auch schwindet es stark, hat aber sehr scharfe Formen und eignet sich deshalb sehr gut für Statuen, Reliefs und dergl.

Gleichfalls in diese Gruppe von Thonwaaren gehören zwei Produkte, welche mit den Namen Parian und Carrara belegt sind. Das Parian oder parische Porcellan — nach der durch ihren Marmor bekannten Insel Paros genannt — ist unglasirtes Statuenporcellan von einer dem englischen Porcellan ähnlichen, aber weniger Flussmittel und mehr Kieselsäure enthaltenden und deshalb strengflüssigeren Masse, welche beim Brennen stärker schwindet. Statuen aus Parian zeigen einen milden, gelblichen Ton und fettähnlich schimmernde Oberfläche. Die Zusammensetzung des Parians ist sehr wechselnd; die gewöhnlichen Bestandtheile sind Chinathon, cornish-stone, Feuerstein und Knochenasche; manche Sorten enthalten aber nur Kaolin oder Thon und Feldspath, wieder andere Bariumsilicat. Eine ähnliche zwischen Steinzeug und Parian stehende Masse,

aber weniger durchscheinend als ersteres und von weisserer Farbe, ist das nach dem Marmor von Carrara benannte Carrara-Porcellan.

Steinzeug.

Die Fabrikation des Steinzeuges, welche sich namentlich in England zu hoher Blüthe entfaltet hat, ist niederländischen Ursprungs und wurde gegen das Jahr 1570 durch die Antwerpener ANDRIES und JANSON nach Lambeth (London) verpflanzt. Besonders gefördert wurde die Steinzeugfabrikation in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts durch JOSIAH WEDGEWOOD, namentlich auch in Bezug auf Schönheit der Formgebung; auch stellte er im Verein mit dem sächsischen Geistlichen CHRYSELIUS das nach ihm Wedgewood genannte Steinzeug her (57).

Das feine Steinzeug wird aus plastischem, sich weiss brennendem, weniger feuerbeständigem Thon mit Zusatz von Feuerstein und cornish-stone als Verflüssigungsmittel hergestellt. Es unterscheidet sich vom Porcellan dadurch, dass es nicht durchscheinend ist, sowie durch den Mangel an Glasur oder das Vorhandensein einer dünnen Bleioxyd-Borax-Glasur. Wegen ihrer leichteren Schmelzbarkeit bedarf die Masse nur bedeutend niedrigerer Temperatur zum Garbiennen als das gewöhnliche Steinzeug, sie wird häufig durch Zusatz von Metalloxyden verschieden gefärbt und zwar entweder durch die ganze Masse oder nur auf der Oberfläche mittelst angegossener Schicht.

Die Masse des feinen, weissen, porcellanartig glasirten Steinzeugs, welches hauptsächlich in England hergestellt wird, hat je nach den Eigenschaften der Gemengtheile verschiedene Zusammensetzung, indem bald der plastische Thon, bald der Kaolin das Uebergewicht hat; der Fluss beträgt stets ungefähr die Hälfte der Masse, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht:

cornish-stone	80	40	100	30	200	90	50
Kaolin	20	10	28	10	—	30	40
blauer Thon	40	20	18	18	80	80	20
Feuerstein	20	—	40	2	—	—	—

Nach SALVÉTAT (58) wird in französischen Fabriken bei der Steinzeugfabrikation häufig Feldspath verwendet, da dessen Versinterung leichter vor sich geht und die Brenntemperatur erniedrigt wird.

Alle Bestandtheile werden sorgfältig gemahlen und geschlämmt, der Schlamm wird eingedampft und die Masse bleibt nach dem Kneten mehrere Monate zur Erzielung möglichster Homogenität liegen. Die aus dieser Masse gefertigten Geschirre werden zumeist gleichzeitig mit feiner Fayence in stehenden Flammöfen gebrannt und zwar setzt man die mit feinem Steinzeug gefüllten Kapseln an diejenigen Stellen des Ofens, welche für die Fayence zu hohe Temperatur haben würden. Eine Glasur, wie sie für feines Steinzeug verwendet wird, kann bestehen aus 51 Thln. Krystallglasscherben, 7 Thln. Quarzsand, 17 Thln. Feldspath und 25 Thln. Schwerspath.

Weisses oder gefärbtes unglasirtes Steinzeug, auch Wedgewood-Geschirr genannt, ist eine Art durchscheinendes Bisquitporcellan, welches bei Hohlgeschirren nur inwendig glasirt wird. Die weisse Grundmasse, wie sie z. B. für sogen. Jaspisgut verwendet wird, kann folgende Zusammensetzung haben:

Schwerspath	150	40	30	50	32	160
Kaolin	35	—	—	15	10	60
blauer Thon	45	20	12	35	25	90
Feuerstein	35	—	3	10	8	40
Gyps	6	—	—	—	1	8
cornish-stone . . .	50	20	20	—	7	—
Knochenasche . . .	—	—	—	25	—	—

Die verschiedenen Wedgewood-Waaren haben je nach ihrer Farbe verschiedene Namen. Die sehr harte, farblose, besonders zu Mörsern und Schalen verwendbare Masse heisst Bisquitgut. Eine weisse, durch Metalloxyde getärbte, zu Lampen benutzte Masse wird Jaspisgut genannt. Mit Bambos wird ein strohgelbes, mit Aegyptian oder Basaltgut wird ein schwarzes Wedgewood-Steinzeug bezeichnet. Diese Steinzeugsorten sind in der Masse gefärbt. Durch Angussfarben gefärbtes Wedgewood wird dadurch hergestellt, dass man die Gegenstände nach dem Formen trocknet, dann in einen dicken Schlamm der farbigen Masse taucht, wieder trocknet und abdreht. Der Billigkeit halber wendet man das Angiessen besonders bei grünen und blauen Massen an.

Ordinäres oder gemeines Steinzeug. Während das feine Steinzeug zwischen Porzellan und Steingut steht und je nach der Art der Glasur und der Beschaffenheit des Scherbens sich mehr dem einen oder anderen jener Produkte nähert, bildet das ordinäre Steinzeug schon einen Uebergang zum Töpfergeschirr. Die Masse des gemeinen Steinzeugs besteht aus einem bei starker Hitze ohne Zugabe von Flussmitteln, stark frittenden, plastischen, nicht völlig feuerfesten, mehr oder weniger gefärbten Thon (Pfeifenthon), welcher beim Brennen wenig schwindet und ausserdem als Mittel gegen die Schwindung einen Zusatz von feinem Sand oder von Scherben gebrannten Steinzeugs erhält. Als Glasur verwendet man eine dünne Salzglasur. Die Steinzeugmasse hat den grossen Vortheil, dass sie sich sehr hart brennt und auch ohne Anwendung von Glasur ein für Flüssigkeiten undurchlässiges Geschirr liefert. Allerdings haben diese Geschirre den Nachtheil, dass sie gegen plötzliche Temperaturwechsel empfindlich sind und deshalb nicht zum Kochen auf freiem Feuer benutzt werden können. Die Steinzeugmasse lässt sich zu Stücken von ausserordentlicher Grösse formen, nimmt fast jede Farbe an und eignet sich deshalb ganz besonders zur Decoration. Der am meisten geschätzte Thon ist der von Stourbridge aus der Kohlenformation in England; indessen findet sich auch anderwärts zur Steinzeugfabrikation geeigneter Thon, so z. B. bei Vallendar a. Rh., aus welchem das sogen. Coblenzer Geschirr gefertigt wird. In Folge der Eigenschaft dieses Thones, sich weiss zu brennen, und bei Anwendung sehr reinen Salzes hat dieses Geschirr helle Farbe, gleichförmige, mässig glänzende Oberfläche, es besitzt grosse Festigkeit und wird von den stärksten chemischen Agentien kaum angegriffen. Das gewöhnliche Steinzeuggeschirr ist auf den Bruchflächen grau oder bräunlich grau, die Oberfläche ist perlgrau, blaugrau, gelblich, röthlich, braunroth oder braun. Man fertigt aus ordinärem Steinzeug Küchengeschirre, welche dem Feuer nicht ausgesetzt werden, Bierkrüge, Mineralwasserkrüge, Wasserleitungsröhren, chemische Geräthschaften, Säureballons, Decantirtöpfe, Flurplatten u. s. w. Der zur Fabrikation des Steinzeugs dienende Thon wird fast nie geschlämmt, man begnügt sich, denselben durch Treten, Schneiden und Kneten homogen zu machen. Die meisten Gegenstände werden kreisrund gemacht und auf der Töpferscheibe gedreht. Säureballons, Woulff'sche Flaschen, wie überhaupt grössere Gegenstände werden aus zwei für sich gedrehten Hälften halbtrocken zusammengesetzt. Um die beiden Hälften gut vereinigen zu können, versieht man dieselben mit einer Rinne, legt um die äussere Seite des Randes der unteren Gefässhälfte ein Thonband, schärft den inneren Rand der Rinne ab und setzt die obere Hälfte des Stückes so auf, dass der zugeschärfte innere Rand in die Rinne desselben passt. Nun wird die untere Rinne mit Schlicker gefüllt und das Thonband fest gegen den Bauch der oberen Hälfte geklopft, während man gleichzeitig zur Sicherung der Gefässwand innen an die zu bearbeitende Stelle einen hölzernen Hammer

hält. Zur Herstellung chemischer Gefässe wird vielfach der englische Thon von Devonshire und Dorsetshire verwendet, welcher nach W. R. Rix nachstehende Zusammensetzung hat:

	I	II
Kieselsäure	72·23	74·34
Thonerde	23·25	20·32
Eisenoxyd	2·54	1·34
Kalk	Spur	0·06
Magnesia und Alkalien	1·78	3·94

Da das halbgeschmolzene Steinzeug an und für sich schon für Flüssigkeiten undurchlässig ist, so dient die Glasur lediglich dazu, die matte Oberfläche glänzend und glatt zu machen; man bedient sich deshalb zumeist auch der billigen Salzglasur zu diesem Zweck. Wenn der Thon im Ofen die richtige Temperatur erreicht hat, so wird durch Oeffnungen im Ofengewölbe Salz eingeworfen, was man möglichst gleichmässig zu vertheilen sucht. Für einen Ofen mittlerer Grösse sind 50—75 Kgrm. Salz erforderlich. Salz, Kieselsäure und Wasserdampf setzen sich alsdann im Sinne folgender Gleichung um:



$$SiO_2 + 2NaCl + H_2O = Na_2SiO_3 + 2HCl.$$

Es wird also dabei Salzsäure frei, während das kieselsaure Natron bei richtiger Leitung des Processes das Steinzeug gleichmässig überzieht. Sobald der Process des Glasirens beendigt ist, wird der Ofen geschlossen und durch 4—5 Tage abkühlen gelassen. Zur Glasirung enghalsiger Gefässe im Innern empfiehlt Rix (l. c.) eine wirkliche Glasurmischung, welche aber weder Borax noch Blei enthalten soll, von folgender Zusammensetzung: 61·81 Thle. Kieselsäure, 13·44 Thle. Kalk, 10·71 Thle. Thonerde, 11·05 Thle. Alkalien, 0·82 Thle. Eisenoxyd. Die Salzglasur kann man, wie dies z. B. bei Steinzeugröhren geschieht, dadurch braun färben, dass man direkt nach dem Salzeinwurf ein stark qualmendes Holzfeuer giebt und den Zug im Ofen vermindert.

Das Brennen des Steinzeuges wird in liegenden Flammöfen, z. B. dem Kasseler Ofen oder in stehenden Oefen mit aufsteigender oder rückschlagender Flamme, auch in Oefen mit Gasfeuerung vorgenommen. Neuerdings finden auch bei der Fabrikation des Steinzeuges, wie überhaupt in den keramischen Industrien, die Ringöfen vielfach Verwendung.

Steingut oder Fayence.

Im Gegensatz zu den seither besprochenen keramischen Produkten besitzen die als Steingut oder Fayence bezeichneten Thonwaaren eine erdige Masse, und können deshalb auch kurzweg poröse Thonwaaren genannt werden. Auch beim Steingut lassen sich zwei verschiedene Gruppen unterscheiden, das feine Steingut oder die feine Fayence und das ordinäre Steingut. Die Fayence hat ihren Namen von der Stadt Faenza in Mittelitalien.

Die feine Fayence ist charakterisirt durch eine weisse, feuerfeste, nicht durchscheinende Masse, welche fein, dicht und etwas klingend ist und mit einer durchsichtigen Bleiglasur bedeckt wird. Zu Kochgeschirren kann man weder die feine noch die ordinäre Fayence gebrauchen, weil sie über dem Feuer leicht springt oder wenigstens Glasurrisse erhält. Dagegen eignet sich die feine Fayence wegen ihrer rein weissen oder beliebigen anderen Farbe, dem Glanz und der Dauerhaftigkeit ihrer Glasur und der Schärfe der Contouren, welche man den daraus gefertigten Gegenständen zu geben vermag, vorzüglich zur Herstellung

von Speisegeschirr. Die Geschirre dieser Gattung werden auf die mannigfachste Weise durch Farben, Metalllustre, Malereien oder aufgedruckte Zeichnungen verziert und bei dem ziemlich hohen Werth dieser Geschirre kann auf die Ausschmückung derselben auch die entsprechende Sorgfalt verwendet werden. Zur Gruppe der feinen Fayence gehören alle Thonwaaren, welche als feines Steingut im engeren Sinne, wie es bei Mettlach, im nordöstlichen Frankreich und in Belgien fabricirt wird, oder als englisches Steingut, oder als Hartsteingut, Gesundheitsgeschirr, Halbporcellan u. s. w. bezeichnet werden. Die Art der Fabrikation aller dieser Thonwaaren ist im Princip vollkommen gleich und ihre Massen enthalten als wesentlichen Bestandtheil feuerfesten plastischen Thon und Kieselsäure in Form von Quarz oder Feuerstein; indessen lassen sich genaue und zuverlässige Angaben über die Zusammensetzung der Massen wie auch der Glasur, da sie geheim gehalten werden, nicht machen. Der beste Thon zum Steingut kommt aus Dorsetshire von der Insel Purbek; er ist im natürlichen Zustande bläulich, sehr fett und enthält 24 Thonerde auf 76 Kieselsäure; andere Sorten stammen aus Devonshire und Derbyshire. Die Masse wird sehr sorgfältig durch Vorbehandlung des Thones in Thonschneidern, Anrühren mit Wasser, Sieben und Mischen in Mischbottichen vorbereitet, in Filterpressen abgepresst und auf der Töpferscheibe oder wohl auch in Pressen geformt. Das Trocknen der geformten Waare geschieht in besonderen geheizten Trockenräumen. Das Steingut wird wie das Porzellan in Kapseln zweimal gebrannt, mit dem Unterschiede jedoch, dass das Steingut die grösste Hitze beim ersten sogen. Bisquitbrand bekommt, während dem Porcellan das Scharffeuer erst im zweiten Brande gegeben wird. Die Hitze beim Bisquitbrand wird allmählich bis zur intensiven Weissglut gesteigert und der Brand 36—40 Stunden fortgesetzt. Nach dem Abkühlen wird das Fayencebisquit durch Bedrucken, Angiessen oder Bemalen dekorirt und dann mit Glasur versehen. Letztere ist in ihrer Zusammensetzung ebenso wechselnd wie die verschiedenen Massen und man muss dieselbe auch darnach combiniren, ob das Geschirr weiss bleiben oder durch Malereien und dergl. farbig erscheinen soll, in welch' letzterem Falle man der Glasur Borax beimischt. In der Hauptsache setzt sich die Glasur für feine Fayence zusammen aus Feuerstein, cornishstone oder Feldspath und Kaolin, wozu, um den Gehalt an Alkalien und Kalk zu erhöhen, noch Soda, Salpeter und Kreide treten können. Diese Bestandtheile werden zumeist soweit erhitzt, dass sie zusammenfritten, dann gemahlen, und hierbei das Bleioxyd in Form von Glätte, Mennige oder Bleiweiss zugegeben. Während die zum Bisquitbrennen erforderliche Temperatur zu 90—100° WEDGEWOOD angegeben wird (0° WEGDEWOOD = 580° C., 1° W. = 73^{1}° C.), ist diejenige beim Glasurbrennen des Steinzeuges bedeutend niedriger. Der Glasurbrand dauert etwa 15 Stunden. Manche Fabriken haben für Glasur- und Bisquitbrand besondere Oefen, zumeist aber werden beide Brände in ein- und demselben Ofen vorgenommen, so z. B. bei dem in England viel benutzten Staffordshire-Ofen (60).

Ordinäre Fayence, gemeines Steingut, Majolika.

Der Name Majolika, unter welchem die Thonwaaren dieser Gruppe berühmt geworden sind, scheint aus dem Namen der Insel Majorka entstanden zu sein, wo die Mauren die Anfertigung emaillirter Thonwaaren betrieben. Der Zeitraum, während dessen die echte Majolikafabrikation betrieben wurde, lässt sich in 4 Abschnitte theilen. Von 1450—1530 wurden diejenigen Arbeiten hergestellt, welche man als Mezza-Majolika bezeichnet, der zweite Abschnitt umfasst die Jahre 1530—1540 und bei den Produkten dieser Periode macht sich namentlich

auch ein grosser Fortschritt in der Auswahl der Farben geltend. In den Jahren 1540—1560 erreichte diese Kunst ihre höchste Vollendung, während der bis zum Jahre 1610 reichende 4. Abschnitt den Verfall der Kunst umfasst. Nachdem Jahre 1610 wurde keine echte Majolika mehr hergestellt. Der rasche Rückgang der Majolikafabrikation wurde namentlich durch die Einführung des chinesischen Porzellans verursacht.

Heutzutage bezeichnet man mit dem Namen Majolika die verschiedenartigsten aus ordinärer Fayence verfertigten Produkte, aber mit auf der rohen Glasur aufgemalten, feuerbeständigen, eingebrannten Starkfeuerfarben versehen, solche mit farbigen Glasuren oder mit Malerei auf der rohen ungebrannten Steingutglasur, mit opaker Glasur, zumeist Imitationen der italienischen Meister, ferner Imitationen mit transparenter, weisser Glasur auf einer den röthlichen Scherben bedeckenden Engobage, ferner Gegenstände mit verschieden gefärbten Erd-Engobagen versehen und darüber mit einer durchsichtigen Glasur, sogen. Schweizer Majoliken. Während die Schweizer und sogen. französischen Majoliken, Steingutgegenstände mit farbigen Glasuren, Gebrauchsartikel geworden sind, allerdings aber auch als Schaustücke vorkommen, liefert die italienische Imitationsmajolika als Fortsetzung der Arbeit der italienischen Meister nur Luxus- und Schaustücke.

Charakteristisch für die Waaren aus ordinärer Fayence ist, dass sie aus einem mehr oder weniger gefärbten Thon mit undurchsichtiger, zinnhaltiger Glasur (Emaille) hergestellt und zumeist zweimal gebrannt sind. Die Masse besteht aus einem mehr oder minder eisenhaltigen geschlämmten Töpfer- oder wenig gefärbten feuerfesten Thon, Thonmergel und Quarz und einem Gehalt an kohlensaurem Kalk bis zu 25%. Der Brand muss bei so niederer Temperatur vorgenommen werden, dass die Kohlensäure aus dem Kalk nicht oder nur zum Theil ausgetrieben wird. Die gebrannte Masse braust in Folge dessen mit Säuren und ist sehr weich. Die Glasur ist immer undurchsichtig, blei- und zinnoxydhaltig und die einzelnen Bestandtheile werden häufig zur Fritte geschmolzen. Folgende beiden Glasuren werden als sehr brauchbar empfohlen (61).

I	II
10 Vol. Aescher (hergestellt aus 1 Zinn und 5 Blei)	10 Vol. Aescher (aus 1 Zinn und 3 Blei)
20 Vol. Sand	10 Vol. Sand
15 Vol. Kochsalz	15—20 Vol. Kochsalz.

Glasur I ist eine ordinäre weisse Fayenceglasur zur Fabrikation weissen Gebrauchsgeschirres, No. II eine feine weisse Fayenceglasur für italienische Majolika. Beide Glasuren sind sowohl im freien Feuer als auch in Kapseln zu verwenden in letzterem Falle aber nur dann, wenn die Kapseln selbst mit einer stark bleihaltigen Glasur glasirt sind, sodass die Kapseln die Sandglasur nicht ansaugen können. Beide Glasuren sind ferner geeignet, Malerei aufzunehmen, No. I nur für die gewöhnlichsten Farben Smalte und Antimongelb, No. II für diese und alle übrigen Farben.

Das Formen der ordinären Fayencewaaren geschieht auf der Scheibe und feinere Stücke werden auf der Drehbank nachgearbeitet. Runde Arbeitsstücke und Henkel werden in Gypsformen hergestellt. Das Brennen erfolgt doppelt. Die trocknen Geschirre werden zuerst bei Kirschroth- bis Hellrothglut zu Bisquit gebrannt (Schrühen) und dann, nachdem die Glasur durch Eintauchen aufgetragen ist, dem Glattbrande ausgesetzt, dessen Temperatur nur wenig höher als die des ersten Brandes ist, da Masse und Glasur nahezu denselben Brenngrad besitzen. Als Brennöfen werden entweder liegende oder stehende, runde oder viereckige

Oefen benutzt. Die emaillirten Waaren werden entweder auf Thonplatten oder in Kapseln, das rohe Geschirr wird ganz frei eingesetzt. Beide Sorten werden gleichzeitig in demselben Ofen gebrannt, derart, dass man die emaillirten Geschirre in den unteren heissesten Theil, die rohen in den oberen Theil einbringt.

In Frankreich fabricirt man 2 Sorten ordinärer Fayence, eine weisse und eine braune, von welchen die letztere zur Fabrikation von Kochgeschirr brauchbar ist, da sie nicht leicht springt. Diese grössere Beständigkeit soll durch einen höheren Thongehalt bewirkt werden, da die Sprödigkeit erfahrungsmässig mit dem Mergelgehalt steigt:

	Braune Fayence	weisse Fayence
Plastischer Thon von Arcueil . . .	30	8
Grünlicher Thonmergel	32	36
Weisser Kalkmergel	10	28
Lehmiger Sand	20	28

Die Glasuren für beide Sorten der Fayence sind undurchsichtig, die braune wird durch Zusatz einer grossen Menge Thon, die weisse durch Zinnoxyd undurchsichtig gemacht. Meistens werden beide Glasuren gemeinschaftlich angewendet, indem die Aussenseite der Geschirre mit brauner, die Innenseite mit weisser Glasur bedeckt wird.

Auch im württembergischen und badischen Schwarzwald hat die Steingutindustrie ziemliche Verbreitung gefunden und versorgt mit ihren Produkten besonders Südwest-Deutschland und die Schweiz. Als Rohmaterialien benutzt man dort Vallendarer Thon, den im Schwarzwald in ziemlicher Reinheit anstehenden Quarz oder als Ersatz für diesen Quarzsand und einen ebenfalls im Schwarzwald sich findenden Thonschiefer, welcher seiner Billigkeit halber reinem Kalk vorgezogen wird, aber Schwierigkeiten beim Brennen verursacht. Bei allmählich steigender Temperatur werden die Gegenstände bei dunkler Rothglut roth, bei beginnender Hellrothglut röthlich gelb, bei angehender Weissglut weiss mit einem Stich ins Röthliche und bei noch stärkerer Hitze gelb. Man sucht den Brand so zu leiten, dass weisse Farbe entsteht, man erhält dabei aber auch immer gefärbtes Geschirr (62).

Zur Herstellung der italienischen Imitationsmajolika wird ein Gemenge aus 48 Thln. eisenhaltigem, nicht schwer schmelzbarem, gemahlenem Flusssand, 42 Thln. sich rothbrennendem, geschlämmtem und gesiebtem Thon und 24 Thln. feingemahlenem Kalk verwendet. Diese Masse brennt sich im Bisquitfeuer bei mässiger Rothglut rothbraun und der Scherben ist hellklingend und von mässiger Porosität. Die Masse wird mittelst Aufdrehens und Formens in Gypsformen verarbeitet, worauf man die noch ziemlich weichen, weniger als lederharten rohen Stücke mit weisser Engobenmasse, welche aus Quarz, Kaolin und Kalk besteht, überzieht, bis zur Lederhärte abtrocknen lässt, abdreht und polirt und sie im Bisquitofen brennt. Nach dem Brennen werden die weissen, hellklingenden Gegenstände in transparenter Steingutglasur glasirt. Eine gute Glasur besteht aus 100 Thln. weissem, ziemlich leicht flüssigem Sand, 25 Thln. gemahlenem Quarz und 20 Thln. calcinirter Soda. Die daraus hergestellte Fritte wird nach dem Pulverisiren auf 100 Thle. mit 62 Thle. eines Aeschers aus 3 Thln. Blei und 1 Thl. Zinn zusammengeschmolzen und giebt dann eine gelbliche Glasur ähnlich der der alten Majoliken. Die glasirten Gegenstände werden in ganz schwacher Rothglut verglüht, wobei sich die Glasur ohne zu fritten auf dem Scherben befestigt, stark anhängend bleibt, aber nicht mehr staubförmig ist. Auf

dieser verglühten Glasur lässt sich viel leichter malen als auf der staubförmigen. Meist malt man mit Wasserfarben und zwar kommen gewöhnlich Unterglasurfarben wegen ihrer Feuerbeständigkeit zur Anwendung; ausserdem werden diese Majoliken noch mit Lüstern, Abziehbildern und dergl. verziert. Die gemalten Stücke werden durch eine farblose Steingutglasur gezogen und, in Kapseln eingesetzt, im Bisquitofen dem Glattbrand unterworfen. Die durch ihre Masse ganz werthlosen Stücke erhalten erst durch die Malerei einen so hohen Werth. Die Bisquitöfen enthalten Muffeln mit Holzfeuerung.

Die schweizer Majoliken bestehen aus einer ordinären Grundmasse, auf welcher weisse und verschieden gefärbte Engoben angebracht sind. Diese werden in noch weichem Zustande ausgeritzt und diese Ritzen mit anders gefärbten Engoben ausgefüllt, oder es werden gleich auf die Grundengobe die anders gefärbten aufgetragen, die Masse zu Bisquit gebrannt und mit einer leichtflüssigen Bleiglasur versehen.

Zur Fayencefabrikation gehört auch die Herstellung der weissen Ofenkacheln. Diese Fabrikation ist schwierig, weil an die Ofenkacheln gleichzeitig zwei Anforderungen gestellt werden, welche die Fayence nur schwierig erfüllen kann. Die Masse muss plötzlichen Temperaturwechsel ertragen können, ohne zu zerspringen, und die Glasur muss Erhitzung vertragen können, ohne Haarrisse zu bekommen. Die letztere Eigenschaft erfüllt auch die Glasur der gewöhnlichen Fayence, sobald sie auf eine kalkreiche Masse (bis 20% Kalk) gebracht wird. In dem Maasse als der Kalkgehalt der Masse steigt, nimmt aber auch, wie schon früher erwähnt, die Sprödigkeit zu, und die Kacheln neigen zum Zerspringen. Man kann diesem Uebelstand nur dadurch abhelfen, dass man eine richtige Auswahl zu einander passender Thone trifft und diese geschlämmt mit soviel Sand und Chamotte mischt, als ohne Verlust ihrer Plasticität möglich ist. Auch ist es zweckmässig, die zur Herstellung der Kacheln dienenden Platten aus zwei verschieden zusammengesetzten Lappen zu arbeiten, derart, dass der innere dicke Lappen aus Thon und gröblich gepulverter Chamotte und Sand besteht, während man dem äusseren Lappen einen grösseren Zusatz von Thonmergel giebt. Als besonders brauchbar zur Kachelfabrikation gilt der Thonmergel von Velten bei Oranienburg wegen seiner Eigenschaft, dass die gebräuchliche Zinn-Bleiglasur ihm rissefrei aufgebrannt werden kann (63). Die Ofenkacheln werden theils aus freier Hand theils mit besonderen Kachelpressen hergestellt. Nach sorgfältigem Trocknen werden sie in einem Töpferofen geschrüht, dann mit der rahmartigen Glasur gleichmässig begossen und nochmals gebrannt. Auf den emaillirten Kacheln lassen sich Vergoldungen, Farbenverzierungen u. dergl. anbringen.

Die Masse, aus welcher die sogen. Kölnischen oder Holländischen Thonpfeifen hergestellt werden, ist zwar keine eigentliche Fayence, kommt derselben aber in ihren Eigenschaften sehr nahe. Während bei der Fabrikation des Steingutes der Thon stets mit Zusätzen versehen wird, verwendet man zur Pfeifenfabrikation ausschliesslich den reinen, weissen, plastischen sogen. Pfeifenthon. Dieser Thon ist sand- und kalkfrei, sehr bildsam und brennt sich weiss und porös. Die Pfeifenröhre wird aus einem kleinen Ballen des sorgsam vorbearbeiteten Thones von Hand oder mittelst Presse massiv geformt und dann mittelst eines Messingdrahtes durchbohrt. Der Kopf der Pfeife wird in einer Form aus einem Thonballen durch Eintreiben eines eichelförmigen Kernes hergestellt. Nach dem Trocknen werden die Pfeifen ohne Glasur gebrannt. Pfeifenköpfe ohne Stiel in den verschiedensten Gestalten werden in Formen hergestellt und gewöhnlich mit einer gefärbten leichtflüssigen Glasur versehen, die man in einem Muffel-

ofen einbrennt. Die rothen ungarischen und türkischen Pfeifenköpfe bestehen aus einem stark eisenoxydhaltigen Thon oder aus einem Gemenge von fettem Thon und Ziegelmehl.

Unter Terralith, Hydrolith, Siderolith versteht man lackirte Thonwaaren, die zwischen Steingut und Terracotta stehen; sie sind aus gefärbtem Thon gebrannt und statt mit Glasur mit Lackfarben überzogen (64).

Töpfergeschirr.

Das Töpfergeschirr, Hafner- oder irdene Waare besteht aus einer weichen, porösen Masse von sich röthlich oder rothbrennendem Töpferthon oder Thonmergel mit mehr oder weniger gefärbter Glasur. Die Masse ist daher immer kalk- und eisenhaltig und bei niedriger Temperatur schmelzbar. Die Formgebung erfolgt auf der Scheibe; die ganze Fabrikation ist möglichst einfach gestaltet und nur auf Massenproduction berechnet. Es wird zumeist nur ein Brand angewendet und die Temperatur liegt bei demselben zwischen Dunkel- und Hellrothgluth. Als Brennöfen werden zumeist liegende Flammöfen verwendet, in welche das Geschirr direkt ohne Kapseln und Unterlagen eingesetzt wird. Die Hauptvorzüge des Töpfergeschirres sind dessen Widerstandsfähigkeit gegen Temperaturwechsel und seine dadurch bedingte Brauchbarkeit als Kochgeschirr, sowie seine Undurchlässigkeit für Flüssigkeiten. Früher verwendete man zum Glasiren des Töpfergeschirres ausschliesslich eine Bleiglasur, welche aus Glasurerz (Bleiglanz) und Lehm zusammengesetzt war. Während des Brennens wird der Bleiglanz geröstet, der Schwefel entweicht als schweflige Säure und das Bleioxyd verbindet sich mit der Thonerde und Kieselsäure des Lehmes zu einem Blei-Thonerde-Silicat. Wenn das Bleioxyd in richtigem Verhältniss zur Kieselsäure angewendet wurde, so ist das entstehende Bleiglas in den gewöhnlichen organischen Säuren unlöslich und die Bleiglasur für die Gesundheit nicht schädlich. Ist hingegen nicht alles Bleioxyd mit Kieselsäure verbunden, so löst sich dieses schon in heisser Essigsäure. Es schreibt deshalb das Reichsgesetz über den Verkehr mit blei- und zinkhaltigen Gegenständen vom 25. Juni 1887 vor, dass Ess-, Trink- und Kochgeschirre, sowie Elüssigkeitsmaasse nicht mit Email oder Glasur versehen sein dürfen, welche bei halbstündigem Kochen mit einem in 100 Gew. Thln. 4 Gew. Thle. Essigsäure enthaltenden Essig an den letzteren Blei abgeben. Man verwendet desshalb jetzt vielfach bleifreie Glasuren, z. B. Wasserglas im Gemisch mit Calciumborat oder Thonglasuren. Das Glasiren der Thonwaaren geschieht durch Eintauchen wie beim Porcellan, durch Bestäuben oder Begiessen. Beim Bestäuben taucht man das Geschirr zuerst in einen Schlicker aus fettem Thon nnd übersiebt es dann mit dem feinen Glasurmehl. Der Beguss oder das Engobiren bezweckt die Herstellung einer gleichmässigen oder auch veränderten Färbung des Werkstückes, sowie die Erzeugung einer Oberfläche, durch welche sowohl die Farbe der Glasur zur Geltung kommt, wie auch ein rissefreies Anhaften derselben bewirkt wird. Man benutzt dazu entwender einen besonders ockerreichen Thonschlamm (Glasurlehm), um zu färben, oder farblosen Thon mit Metalloxyden gemischt oder man überzieht den Gegenstand mit weissem Thon und trägt dann die Glasur auf. Begossene Glasuren müssen beim Trocknen und Brennen die gleiche Schwindung besitzen, wie der damit überzogene Thon. Eine besondere Art von Töpferwaare ist das Bunzlauer Steingeschirr. Dasselbe ist in mancher Hinsicht vom gewöhnlichen Töpfergeschirr verschieden und nähert sich dem Steinzeug. Es wird dasselbe aus einem feuerfesten Material bei höherer Temperatur bis zur Frittung gebrannt und erhält eine bleifreie Glasur. Es wird hauptsächlich im nördlichen Böhmen, Mähren, Schlesien

und im Königreich Sachsen fabricirt und ist in manchen Gegenden ausschliesslich als Kochgeschirr im Gebrauch. Das Bunzlauer Geschirr verträgt zwar keine Berührungen mit direktem Feuer, springt aber nicht auf erhitzten Eisenplatten. Das Geschirr hat braunrothe Farbe mit opaker Glasur. Hauptsächlich wird dasselbe aus feuerfestem Thon von Camenz und Pilsen hergestellt, welcher sich weiss bis gelb brennt, ohne höheren Eisen- und Kalkgehalt ist, aber bis zu 20 % Schlämmsand enthält, welchen man bei der Verarbeitung des Thones in diesem lässt.

In neuerer Zeit wird an Stelle des Töpfergeschirres vielfach emaillirtes Eisenblechgeschirr benutzt. Dasselbe interessirt hier nur soweit, als die Herstellung der dazu verwendeten Emaillen in Betracht kommt.

Zur Herstellung der Emaillen im Grossbetriebe verwendet man vorzugsweise Borax, Soda, Salpeter, Quarz, Feldspath, Kalkspath, Flussspath und Kryolith. Diesen in gewissen Verhältnissen gemischten Stoffen werden je nach Bedürfniss bestimmte Färbemittel zugesetzt und zwar für weiss Zinnoxyd, für blau Kobaltoxyd, für kupferbraun Eisenoxyd, für schwarzbraun Kobaltoxyd und Braunstein. Durch Mischung dieser Emaillen können die verschiedenartigsten Färbungen erzielt werden. Die Emaillen werden eingetheilt in Grundemaillen (Grundmassen) und Deckemaillen (Deckmassen). Die nachstehende Tabelle giebt die Zusammensetzung einiger Emaillen an:

	Grundmasse	blaue Deckmasse	weisse Deckmasse
Borax	12	3	10
Feldspath	7	5	12
Quarz	5	3	3
Flussspath	3	2	4
Soda	3	1	2
Salpeter	1	1	1·5
Kryolith	—	—	2
Kobaltoxyd	—	150—250 Grm.	—
Zinnoxyd	—	—	4—5

Nachdem die Massen gemischt sind, bringt man sie in die Schmelzöfen und zwar sind dies jetzt im Grossbetrieb meistens Wannenöfen, seltener Tiegelschmelzöfen. Die Emaille wird erhitzt, bis sie gar geschmolzen ist, was man daran erkennt, dass die Masse in den Wannen ruhig liegt, d. h. keine Blasen mehr bildet oder — und das ist wohl die zuverlässigste Probe — wenn die an einem eingetauchten Eisenstabe hängenbleibende Emaille knotenfreie Fäden zieht. Ist die Emaille gar geschmolzen, so öffnet man die Abstichöffnung des Ofens und lässt die Emaille in mit Wasser gefüllte Behälter laufen. Darauf wird die Emaille auf einer Mühle unter Zugabe von Wasser und wenig Thon fein gemahlen und durch ein Sieb passiren gelassen. Die zum Emailliren bestimmten Blechgefässe werden nun mit roher Salz- oder Schwefelsäure gründlichst gereinigt und mit der Emaille übergossen, wobei man die letztere durch Schütteln und Drehen des Gefässes gleichmässig auf diesem zu vertheilen sucht. Die so übertragenen Geschirre werden nun in Trockenkammern getrocknet und dann in die Brennöfen eingesetzt. Letztere sind Muffelöfen, bei denen die Beheizung der Muffel entweder direkt oder durch Regenerativfeuerung geschieht. Die Geschirre werden auf eisernen Rosten mittelst besonderer Fahreinrichtung in die Muffel eingefahren und bleiben darin so lange, bis die Emaille zu schmelzen beginnt. Je nach der Hitze des Ofens und der Härte der Emaille sind hierzu 3—5 Minuten nothwendig. Schliesslich zieht man die Geschirre aus der Muffel und lässt sie erkalten (65).

Ziegel, Backsteine.

Die zu dieser Klasse von Thonwaaren gehörigen Produkte sind porös, von erdigem Bruch, an der Zunge anhängend, wasserdurchlässig und undurchsichtig. Sie sind aus unreinem, gefärbtem, sandigem Thon hergestellt, wenig klingend, leicht ritzbar und leicht schmelzbar. Manchmal werden sie glasirt wie z. B. Dachziegel und Röhren, oder auch durch stärkere Hitze zum Fritten gebracht (Klinker). Unter Terracotten im Allgemeinen versteht man unglasirte, aus gelb- oder rothgebranntem Thon hergestellte Waaren, also auch Ziegel und Backsteine; im engeren Sinne versteht man unter Terracotta zu Bildwerken, Bauornamenten und dergl. bestimmte gebrannte Thonwaaren. Zur Ziegel- und Backsteinfabrikation lassen sich die verschiedensten Thone verwenden, vorausgesetzt, dass die richtige Brenntemperatur gewählt wird. In dem Thon enthaltener Glimmer, Feldspath, Eisenoxyd wirken als Flussmittel und sind daher nützliche Bestandtheile, weil sie das Zusammensintern der Masse beim Brennen befördern. Kieselsteine, gröbere Stücke von kohlensaurem Kalk und Gypskrystalle wirken hingegen schädlich. Das Kieselgerölle zersprengt den durch das Brennen hart gewordenen Stein, weil er sein Volumen vergrössert, während sich der Thon zusammenzieht. Kalknieren und Gypskrystalle wirken noch nachtheiliger, weil sie beim Brennen ihr Volumen verkleinern, aber später durch Kohlensäure bezw. Wasseraufnahme dasselbe wieder vergrössern und den Stein zerreissen. Schwefelkies darf in dem zur Backsteinfabrikation dienenden Thon ebenfalls nicht enthalten sein, weil derselbe Veranlassung zur Bildung von Eisenvitriol giebt, welcher aus dem Stein auswittert und ihn mürbe macht. Das Formen der Backsteine und Ziegel geschah früher mit der Hand, jetzt werden dazu fast ausschliesslich besondere Pressen verwendet. Zum Brennen der Ziegel finden zur Zeit fast ausnahmsweise Oefen mit ununterbrochenem Brande, sogen. continuirliche Oefen Verwendung.

Als Beispiel mag hier der bekannte HOFFMANN'sche Ringofen beschrieben werden. Dieser Ofen stellt ein 3—4 Meter hohes, oben flaches Gebäude dar, welches zum Schutz gegen die Witterung leicht überdacht ist; der Ofen kann verschieden geformt sein, rund, oval, viereckig oder hufeisenförmig. Der Brennraum ist ein überwölbter, in sich zurückkehrender Kanal, welcher in seiner Decke mit einer Anzahl gleich weit von einander abstehender Heizöffnungen versehen ist. Ein beweglicher Schieber, welcher den ganzen Querschnitt des Kanales ausfüllt, kann in denselben so eingesetzt werden, dass jedesmal zur Rechten des Schiebers vorne eine Thüröffnung, zur Linken hinten ein Rauchabzug sich befindet. Neuerdings verwendet man statt des eisernen Schiebers wohl auch Papier, welches, sowie das Feuer in eine weitere Kammer vortreten soll, zerrissen wird. Alle Thüröffnungen und Rauchabzüge können dicht verschlossen werden. Denkt man sich den Querschnitt des Ofens durch Einsetzen der beweglichen Wand geschlossen und zwar an einer Stelle, wo sich rechts vorne eine Thüröffnung in der Aussenwand und links an der hinteren Wand des Canals ein Rauchabzug befindet, sind diese Thüre und der Rauchabzug geöffnet, alle übrigen aber dicht geschlossen, so strömt die Luft durch die Thüre in den Brennraum, durchzieht diesen seiner ganzen Länge nach bis auf die andere Seite des Schiebers und geht dort durch den Rauchabzug nach der Rauchkammer und dem Schornstein. Wenn nun die der offenen Thüre zunächst stehenden Waaren am meisten und soweit abgekühlt sind, dass man sie herausnehmen kann, so werden sie durch frische ungebrannte Ziegel ersetzt; der Abschluss des Ofens geschieht nun an der nächsten nach rechts zu gelegenen Thüre, hinter den frischen Waaren durch Vorsetzen des Schiebers um eine sogen. Kammer. Diese Thüre wird nun geöffnet, die früher offene aber geschlossen; desgleichen wird der nächste Rauchkanal geöffnet und der vorher offene geschlossen. Gleichzeitig schiebt man das Feuer um die Länge der Abtheilung vor. Dieser Vorgang wiederholt sich stetig, sodass das Feuer die Runde durch den ganzen Ofen macht, gleichzeitig findet das Herauskarren fertiger und das Einsetzen frischer

Waare ununterbrochen statt. Geht man vom Schieber aus um den Ofen herum, den Feuerungsgasen entgegen, sodass man den Ofenkanal zur Rechten hat, so trifft man auf diesem Wege zuerst auf eben eingesetzte, daher noch kühle, dann auf immer wärmer werdende Waare. In der Mitte des Ofens etwa trifft man das Vollfeuer, hierauf stark erhitzte, dann immer kühler werdende Produkte. An der ersten offenen Thüre findet man ganz abgekühlte Steine, welche eben herausgenommen werden, an der folgenden zweiten offenen Thüre, welche sich neben dem Schieber befindet, wird frische Waare dem Ofen zugeführt. Die Ringöfen haben übrigens bis auf die neuste Zeit vielfach Abänderungen ihrer Construction erfahren.

In den sogen. Feldziegeleien setzt man die Steine in derselben Weise aufeinander wie im Ofen, bildet daraus einen Haufen oder Meiler, bringt darin mehrere Feuercanäle an und bekleidet den bis zu 50000 Steinen enthaltenden Meiler mit einer dünnen Schicht Lehm. Auf jede Backsteinschicht kommt eine Schicht Steinkohle, dann wieder Steine und so abwechselnd weiter. Das in den Feuerkanälen befindliche Brennmaterial wird angezündet und das Feuer verbreitet sich nach und nach über den ganzen Meiler. Unter Klinkern versteht man sehr scharf, bis zur theilweisen Verglasung gebrannte Backsteine, dieselben finden vielfach bei Wasserbauten Anwendung. Zur Herstellung von Dachziegeln muss der Thon sorgfältiger vorbereitet werden wie bei der Fabrikation von Backsteinen. Meistens werden Mauer- und Dachziegel gleichzeitig gebrannt, derart, dass die Ziegel den oberen Theil des Ofens ausfüllen. Neuerdings finden an Stelle der alten Dachziegel vielfach die sogen. Falzziegel Verwendung. Ihre Herstellung wird fast vollständig durch Maschinen besorgt. Der aus der Grube kommende Thon wird eine Woche lang eingesumpft und passirt dann zur Erzielung genügender Homogenität 2 Walzwerke und zwei Thonschneider. Von dort gelangt er in eine sogen. Revolverpresse, welche die fertig geformten Ziegel liefert. Diese gebrauchen zum Trocknen 4—10 Tage und werden dann glasirt oder unglasirt in die Oefen gebracht und bei einer Temperatur von ungefähr 1000° gebrannt. Die Falzziegel werden jetzt auch in verschiedenen Farben hergestellt. Die sogen. leichten, porösen Ziegelsteine oder Schwammsteine, welche auf dem Wasser schwimmen, erhält man durch Zusatz von Kohlenpulver, Sägespähnen, Lohe, Torf u. s. w. zum gewöhnlichen Zieglthon.

Es mögen hier noch die Bestimmungen Platz finden, welche die Conferenz zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden für Bau- und Constructionsmaterialien über die Untersuchung künstlicher Bausteine gefasst hat:

1. Bei der Prüfung einer Lieferung von Ziegelsteinen überhaupt sind immer die schwächst gebrannten derselben auszusuchen.

2. Ziegel sind auf ihre Druckfestigkeit in ungefähr würfelförmigen Stücken zu prüfen, die durch Aufeinanderlegen zweier halben Steine erhalten werden, welche durch eine schwache Mörtelschicht aus reinem Portlandcement zu verbinden und an ihren Druckflächen durch Ueberziehen mit einer eben solchen Mörtelschicht abzugleichen sind. Es sind dabei mindestens 6 Probestücke zu prüfen.

3. Es ist das specifische Gewicht der Ziegelsteine zu bestimmen.

4. Zur Controle der Gleichförmigkeit des Materials ist die Porosität der Steine zu ermitteln; dazu sind dieselben vorerst zu trocknen und sodann bis zur Sättigung unter Wasser zu halten. Dabei werden 10 Stück auf einer eisernen Platte völlig ausgetrocknet und gewogen; darauf werden sie 24 Stunden in Wasser gelegt und zwar so, dass das Wasser höchstens bis zur Hälfte der Steindicke reicht; dann weitere 24 Stunden ganz mit Wasser bedeckt, oberflächlich ab-

getrocknet, wieder gewogen und so die durchschnittliche Wasseraufnahme bestimmt. Die Porosität ist immer auf Raumtheile zu berechnen, doch ist daneben auch das Gewicht des aufgenommenen Wassers in Procenten anzugeben.

5. Die Prüfung auf Frostbeständigkeit hat in folgender Weise zu geschehen.

a) Fünf der mit Wasser gesättigten Steine sind in diesem Zustand auf Druckfestigkeit zu prüfen;

b) die anderen fünf werden in einen Eisschrank gestellt, welcher die Hervorbringung einer Temperatur von mindestens — 15° gestattet, und darin 4 Stunden gelassen; darauf werden sie herausgenommen und mittelst Wasser von 20° aufgethaut. Etwa sich loslösende Theile bleiben bis zum Ende der ganzen Operation in den Gefässen, in welchen das Aufthauen erfolgt. Das Frierenlassen wird 25 Mal wiederholt, die abbröckelnden Theile werden getrocknet, gewogen und auf das Steingewicht bezogen. Namentlich ist unter Zuhilfenahme der Loupe darauf zu achten, ob Risse oder Absplitterungen auftreten;

c) Nach dem Frierenlassen der Steine ist eine Druckprobe vorzunehmen, zu welchem Zweck die Steine getrocknet werden. Das Resultat ist mit dem der Druckprobe trockener Steine zu vergleichen;

d) Das Frierenlassen giebt keinen Anhalt für die absolute Frostbeständigkeit; der Werth der Untersuchung ist nur ein relativer, weil sie nur erkennen lässt, welche Steine am leichtesten durch Frostwirkung zerstört werden können.

6. Zur Prüfung der Ziegelsteine auf das Vorhandensein löslicher Salze werden 5 solcher Steine, und zwar wieder die schwächst gebrannten einer Lieferung, und solche, welche noch nicht mit Wasser berührt worden sind, der Untersuchung unterworfen. Von denselben werden nur Massentheile aus dem Innern verwendet und werden sie zu dem Zweck nach 3 Richtungen gespalten und von den je 8 Spaltstücken die nach dem Steininnern gelegenen Ecken abgeschlagen. Dieselben werden gepulvert bis alles durch ein Sieb von 900 Maschen pro Quadratcentim. geht, dann wird durch ein Sieb von 4900 Maschen pro Quadratcentim. der feine Staub abgesiebt und das zwischen dem 900 und 4900 Maschensieb verbleibende Material untersucht. Es werden 25 Grm. mit 250 Cbcm. destillirtem Wasser ausgelaugt, unter ungefährem Ersatz des verdampfenden Wassers eine Stunde gekocht, filtrirt und ausgewaschen. Die Menge der vorhandenen löslichen Salze wird durch Verdampfen der Lösung und schwaches Glühen festgestellt. Die Menge an löslichen Salzen ist in Procenten vom Steingewicht anzugeben. Die erhaltene Salzmasse soll quantitativ analysirt werden.

7. Die Prüfung auf kohlensauren Kalk, Schwefelkies, Marienglas und ähnliche Stoffe soll in erster Linie am ungebrannten Thon vorgenommen werden, wozu 2 ungebrannte Ziegelsteine einzuliefern sind. Dieselben werden in Wasser aufgeweicht und die groben Theile durch Sieben durch ein Sieb von 400 Maschen pro Cuadradratcentim ausgesondert. Der so gewonnene Sand ist durch die Loupe und mit Salzsäure auf seine mineralogischen Bestandtheile zu prüfen. Finden sich darin Verunreinigungen von kohlensaurem Kalk, Schwefelkies, Marienglas u. s. w., so sind Steinstücke, etwa diejenigen, welche von der Prüfung auf lösliche Salze zurückgeblieben sind im Papin'schen Topf auf etwaige Schädigungen durch diese zu prüfen. Sie werden im Papin'schen Topf so aufgestellt, dass sie nicht vom Wasser berührt, sondern nur vom Wasserdampf getroffen werden. Der Ueberdruck des Dampfes soll $\frac{1}{4}$ Atmosphäre betragen, die Zeitdauer des Versuches 3 Stunden. Etwaige Absplitterungen sind mit der Loupe festzustellen.

8. Für die Prüfung des Verhältnisses der Porosität der Masse zur Porosität der Oberfläche, sowie für die Prüfung der Dachziegel auf ihre Durchlässigkeit ist folgendermaassen zu verfahren:

a) Bei der Charakteristik der zu prüfenden Dachziegel sollen Maximal- und Minimalabmessungen angeführt werden.

b) Das specifische Gewicht soll an gepulverter Masse bestimmt werden, die durch ein Sieb von 900 Maschen pro Quadratcentim. hindurchgegangen und von der der feinste Staub durch ein Sieb von 4900 Maschen entfernt ist. Die Bestimmung soll mittelst Volumeter geschehen.

c) Das Volumgewicht soll an mit Wasser gesättigten Stücken durch Ermittelung des verdrängten Wassers, d. h. auf hydrostatischem Wege gefunden werden. In solchen Fällen, wo durch Wassersättigung grössere Verluste, wie z. B. durch ausgelaugte Salze u. s. w. eintreten können, soll das Volumgewicht im Volumeter bestimmt werden, wobei die Probestücke mittelst Paraffin zu umhüllen sind.

d) Die Prüfung auf das Wasseraufsaugevermögen, sowie

e) die Bestimmung der wasserlöslichen Salze und

f) die Prüfung auf schädliche Einmengungen, wie löschfähige Kalktheile u. s. w. sollen in analoger Weise wie bei Prüfung der künstlichen Bausteine durchgeführt werden.

g) Die Prüfung des Wasseraufsaugevermögens der Oberfläche, sowie der etwaigen Wasserdurchlässigkeit des Scherbens soll in folgender Weise geschehen: Es werden Scherbenstücke in einer Grösse ausgewählt, dass dieselben 20—25 Cbcm. Wasser aufzusaugen vermögen. Diese Scherbenstücke werden getrocknet und an den Rändern mit Wachsanstrich versehen; dann werden cylindrische Röhren von 10 Quadratcentim. lichtem Querschnitt mittelst Wachs aufgedichtet. Es wird beobbachtet:

α) die Zeit, während welcher 10 Cbcm. Wasser einziehen, die mittelst Pipette in die Röhren von 10 Quadratcentim. Querschnitt gebracht werden.

β) Die Zeit, welche vergeht, bis bei weiterer Wassereinführung von 10—15 Cbcm. sich an der unteren Fläche thauartige Durchfeuchtung des Scherbens zeigt.

γ) Die Zeit, welche vergeht, bis sich etwaige Tropfenbildungen an der unteren Fläche bei weiterer Einführung von 10 Cbcm. Wasser in das Rohr zeigt, bezw. das Quantum Wasser, das bei etwaiger Durchlässigkeit der Dachziegel in ein untergesetztes Becherglas tropft.

9. Die Bruchfestigkeit der Dachziegel soll derart bestimmt werden, dass die untere Fläche derselben mit zwei Leisten aus Portlandcement in der Breite von etwa 1 Centim. bei einer lichten Entfernung derselben von 20 Centim. versehen wird, während in der Mitte der oberen Seite eine Leiste von ca. 1 Centim. Breite mit Portlandcement der Breite des Ziegels nach aufgebracht wird. Die zu prüfenden Ziegel werden auf den unteren Leisten aufgelagert und wird die Belastung auf die obere Leiste aufgebracht (68).

Feuerfeste Steine.

Die feuerfesten Steine oder die sogen. Chamottesteine werden zur Construction von Feuerungen überall dort verwendet, wo gewöhnliche Backsteine schmelzen würden. Zur Fabrikation feuerfester Steine bedient man sich eines Thones, der reich an Thonerde und Kieselsäure, aber arm an Eisenoxyd, Alkalien und Kalk ist. Um einerseits die Strengflüssigkeit des Thones möglichst

zu erhöhen, anderseits das Rissigwerden und Schwinden beim Brennen thunlichst zu verhindern, mischt man den Thon mit schon gebranntem Thon (Chamotte), Sand, Kohle, Koks u. s. w. Bei der Herstellung feuerfester Steine ist in Betracht zu ziehen, dass ein Schmelzen und Erweichen derselben veranlasst werden kann durch hohe Temperatur für sich, dann aber auch durch Einwirkung solcher Substanzen, die als Flussmittel wirken, wie Flugasche, Alkalien, Metalloxyde. Ferner müssen die feuerfesten Steine gegen Temperaturwechsel widerstandsfähig und auch hinreichend fest sein, um Druck aushalten zu können.

Wasum (66) hat gezeigt, dass sich aus Kalkstein, Dolomit und namentlich in der Weissglühhitze gebrannter Magnesia gute Steine herstellen lassen. Schöne Steine erhält man durch Zusatz von 5% Thon, ohne dass dadurch die Feuerfestigkeit der Steine wesentlich herabgesetzt würde. Je höher die Temperatur war, bei der die Steine gebrannt wurden, desto besser sind dieselben. Dolomit-, Kalk- und Magnesitsteine schrumpfen beim Brennen in Weissglühhitze um etwa 24%, Steine, welche aus stark gebrannter Magnesia hergestellt sind, nur etwa um 4%. Alle Substanzen, welche die Feuerbeständigkeit der basischen Steine verringern, vermehren auch das Schrumpfen derselben. Kalk- und Dolomitziegel werden von den bei den Eisenhüttenprocessen sich bildenden Schlacken gleich stark angegriffen, weniger die Magnesiaziegel. Das beste Material für basische Steine ist die in höchster Weissgluth gebrannte Magnesia; die daraus hergestellten Steine zeichnen sich durch grosse Haltbarkeit in trockener sowie in feuchter Luft, durch grössere Widerstandsfähigkeit gegen Schlacken und die Einwirkung hoher Temperaturen, sowie geringe Schrumpfung beim Brennen aus.

Die Dinassteine oder Quarzziegel, die man in England aus dem Material des Dinafelsen im Vale of Neath in Glamorganshire herstellt, bestehen aus reinem Quarzsand mit 1% Kalk. Uebrigens werden dieselben künstlich auch in Deutschland hergestellt, eine diesbezügliche Vorschrift ist von Khern (67) angegeben.

Ein ähnliches Gebilde wie das Dinagestein ist der sogen. Ganister, welcher in der Gegend von Sheffield unter der Steinkohlenformation vorkommt und abgesehen von unbedeutenden Beimengungen aus rund 95% Kieselsäure und 5% Thonerde besteht. Der Ganister eignet sich von allen Materialien am besten zum Auskleiden von Bessemerbirnen, Puddelöfen und überhaupt solchen Apparaten, welche bei hohen Temperaturen der Einwirkung von Metalloxyden ausgesetzt sind.

Schmelztiegel. Dieselben müssen so hergestellt werden, dass sie hohen Temperaturen ohne Sinterung oder Schmelzung widerstehen, schroffe Temperaturwechsel aushalten und auch gegenüber als Flussmittel wirkenden Substanzen unempfindlich sind. Um dies zu erreichen, versetzt man den Thon entweder mit Quarz oder Chamotte oder mit kohlehaltigen Stoffen wie Graphit, Koks, Kohle. Für Tiegel, welche die Platinschmelzhitze aushalten sollen verwendet man statt Thon auch noch andere Substanzen, z. B. Thonerde, Speckstein, Bauxit, Magnesit u. s. w. Die Hessischen oder Grossalmeroder Tiegel werden aus einem Thon, welcher 71 Thle. Kieselsäure, 25 Thle. Thonerde und 4 Thle. Eisenoxyd enthält, durch Zumischungen von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ Thln. Quarzsand hergestellt. Sie sind feuerfest, unempfindlich gegen Temperaturwechsel, aber ziemlich porös und werden wegen ihres hohen Kieselsäuregehaltes durch Alkalien, Bleioxyd u. s. w. leicht angegriffen. Die Chamottetiegel bestehen aus Thon, der mit Quarzsand und Chamotte untermischt ist. Die Graphittiegel, Isper oder Passauer Tiegel werden

in Bayern und Tyrol aus 1 Thl. feuerfestem Thon und 3—4 Thln. Graphit angefertigt, sie schwinden nicht und vertragen die schroffsten Temperaturwechsel. Kohlehaltige Tiegel werden in Stourbridge aus 2 Thln. Thon und 1 Thl. Koks hergestellt. Solche kohlehaltige Tiegel werden vorzugsweise zu Metallschmelzungen verwendet, da sie reducirend auf Metalloxyde wirken. H. Kast.

Thorium.*) Als Berzelius im Jahre 1818 einige seltene Mineralien aus der Gegend von Fahlun untersuchte, fand er einen Körper, den er für das Oxyd eines unbekannten Elementes hielt. Letzterem gab er den Namen Thorium, nach dem altgermanischen Gotte Thor. Einige Jahre darauf erkannte er aber, dass der für eine neue Erde angesehene Körper Yttriumphosphat war; die Thorerde war wieder beseitigt. Später aber, im Jahre 1828, fand Berzelius in einem von Esmark bei Brevig in Norwegen entdeckten seltenen Mineral, welches jetzt Thorit genannt wird, eine neue Erde, welche er nun endgültig als Thorerde bezeichnete, da sie einige Eigenschaften des früher so genannten Körpers zeigte (1).

Während anfänglich eine bekannte Substanz irrthümlich als Thorerde bezeichnet wurde, entdeckte man andererseits später zu zwei Malen ein anscheinend neues Metall, welches sich in Wahrheit als Thorium erwies. Bergemann (2) kündigte 1851 die Entdeckung eines neuen Metalls an, welches er Donarium nannte, dessen Identität mit Thorium aber von Damour (3), Berlin (4) und Bergemann (5) selbst festgestellt wurde. Derselbe Irrthum widerfuhr Bahr (6) im Jahre 1862, der ein neues, Wasium genanntes Element entdeckt zu haben glaubte, das er aber auch alsbald als Thorium erkannte.

Vorkommen. Das Thorium gehört zu den seltensten Elementen. Es kommt in einigen seltenen Silicaten vor. Der Thorit von Lövön enthält nach Berzelius 59 % und seine orangefarbene Varietät, der Orangit von Langesundfjord nach Bergemann 74 % Thorerde. In geringerer Menge ist Thorerde aufgefunden worden von Wöhler im Pyrochlor, von Karsten im Monazit, von Mosander und Chydenius im Samarskit und Euxenit, von Bahr im Gadolinit und Orthit, in letzteren Mineralien im Verein mit Metallen der Cergruppe.

Neuerdings haben Hidden und Mackintosh (7) einige neue Thorerdemineralien aufgefunden. Der Auerlit kommt am Green River in Nord-Carolina vor und stellt ein Thorerdesilicat-Phosphat dar von citrongelber bis braunrother

*) 1) Berzelius, Pogg. Ann. 16, pag. 385. 2) Bergemann, Pogg. Ann. 82, pag. 561. 3) Damour, Compt. rend. 34, pag. 685. 1852. 4) Berlin, Pogg. Ann. 87, pag. 608. 5) Bergemann, Pogg. Ann. 85, pag. 558. 6) Bahr, Pogg. Ann. 119, pag. 572; 132, pag. 227. 7) Hidden u. Mackintosh, Amer. Journ. of Science (3) 36, pag. 461; 38, pag. 474. 8) Chydenius, Bull. soc. chim. (2) 1, pag. 130; 6, pag. 433: Journ. prakt. Chem. 95, pag. 128. 9) Nilson, Ber. 15, pag. 2519 u. 2537. 1882. 10) Cleve, Bull. soc. chim. (2) 21, pag. 115. 11) Nilson, Ber. 16, pag. 153. 12) Krüss u. Nilson, Ber. 20, pag. 1669. 1887. 13) Kayser, Spectralanalyse, Berlin 1889, pag. 335. 14) Soret, Arch. des sc. phys. et nat. (2) 63, pag. 59; (3) 4, pag. 94. 15) Delafontaine, Arch. des sc. phys. et nat. (2) 18, pag. 343. 16) Bunsen, Pogg. Ann. 155, pag. 375. 17) Nilson u. Pettersson, Sv. Vetenskab Akad. Förhandlingar, 1880, No. 6. 18) Nordenskjöld, Pogg. Ann. 150, pag. 219. 19) Cleve, Bull. soc. chim. (2) 43, pag. 53. 20) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 100, pag. 605. 21) Nilson u. Pettersson, Zeitschr. physik. Chem. 1, pag. 301. 22) Troost, Compt. rend. 201, pag. 360. 23) Cl. Winkler, Ber. 24, pag. 885. 1891. 24) Roozeboom, Zeitschr. physik. Chem. 5, pag. 198. 25) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. 1886, pag. 603. 26) Troost u. Ouvrard, Compt. rend. 105, pag. 255. 27) Troost, Compt. rend. 101, pag. 210. 28) Cleve in Fremy's Encycl. chim. t. 111., 5. cahier. 29) Wallroth, Bull. soc. chim. (2) 39, pag. 318.

Farbe, tetragonal krystallisirt und von dem Vol.-Gew. 4·422—4·766. Der Yttrialit vom Coloradoflusse, Llano County, Texas, ist ein Yttrium-Thoriumsilicat von olivgrüner Farbe, Vol.-Gew. 4·575; Thorogummit, ein gewässertes Uranium-Thoriumsilicat von dunkelgelbbrauner Farbe, Vol.-Gew. 4·43; Nivenit, ein gewässertes Thorium-Yttrium-Bleiuranat von sammetschwarzer Farbe und Vol.-Gew. 8·01.

Darstellung und Eigenschaften. Das Metall wurde von BERZELIUS isolirt. Er erhielt es durch Reduction von Thoriumchlorid oder dem Doppelchlorid von Thorium und Kalium mittelst metallischen Kaliums. CHYDENIUS (8) führte die Reduction mit Hilfe von Natrium aus. Man erhält das Thorium dabei gewöhnlich als dunkelgraues Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. NILSON hat es indessen durch Reduction von Thoriumchlorid mit Natrium im geschlossenen eisernen Tiegel in Form mikroskopischer Würfeloctaëder erhalten.

CHYDENIUS (8) giebt das Volum-Gewicht des Metalls in pulverförmigem Zustande zu 7·657—7·795 an. NILSON (9) fand das Volum-Gewicht für das Metall im krystallisirten Zustand zu 11·230, im matten 10·968, im Mittel zu 11·099. Die specifische Wärme wurde von ihm zu 0·02759 bestimmt. Demgemäss ist die Atomwärme 6·43, wenn Th = 233 ist, was dem Gesetze von DULONG und PETIT entspricht.

Bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei 100—120° bleibt das Thorium an der Luft unverändert. Höher erhitzt, entzündet es sich noch weit unterhalb der Rothglut und verbrennt mit glänzender Funkenerscheinung. Es konnte von NILSON nicht zum Schmelzen erhitzt werden. Im Chlorstrom oder in Brom- oder Joddampf erwärmt, vereinigt es sich unter Feuererscheinung zu der Halogenverbindung, welche ein Sublimat bildet. Auch mit Schwefel verbindet es sich bei Temperaturen über dem Siedepunkt desselben. Wasser greift das Metall nicht an. Von verdünnter Schwefelsäure wird es langsam unter Wasserstoffentwicklung, von concentrirter langsam unter Entwicklung von schwefliger Säure gelöst. Salpetersäure wirkt nur schwach auf das Metall. Salzsäure, sowie Königswasser lösen dasselbe mit Leichtigkeit. Alkalien sind ohne Einwirkung.

Das Atomgewicht des Thoriums wurde von BERZELIUS (1828) durch Analyse des Sulfats zu 235·5 bis 239·5 bestimmt. CHYDENIUS fand (1861) als Mittel aus Analysen mehrerer Thoriumverbindungen die Zahl 236·6. DELAFONTAINE (1863) erhielt die Mittelzahl 231·52. CLEVE (10) fand (1874) durch Analyse des Sulfats 233·8, durch Analyse des Oxalats 233·9. NILSON (11) endlich hat (1882) aus der Analyse des krystallisirten Sulfats, $Th(SO_4)_2 + 9H_2O$, die Mittelzahl 232·43 und durch Analyse des wasserfreien Sulfats 232·37 bestimmt. Später (1887) haben KRÜSS und NILSON (12) aus der Analyse des Sulfats die Zahl 231·989 berechnet. Als wahrscheinlichste Zahl kann man 233 annehmen. Das Thorium ist ein vierwerthiges Element; dem Chlorid kommt, wie die Dampfdichtebestimmung desselben zeigt, die Formel $ThCl_4$ zu. Es gehört wie Zinn, Zirkon, Titan, Silicium in die vierte Gruppe des periodischen Systems.

Spectrum. BUNSEN erhielt weder in der Flamme, noch im Funkenstrom ein deutliches Spectrum. THALÉN giebt indessen folgende Wellenlängen des Linienspectrums in μμ:

G	5699	Bl	4864
G	5640	I	4393
G	5537	I	4382
G	5446	I	4281
G	5375	I	4278
Gr	4919	I	4273

Von diesen sind die drei ersten Linien im Indigo von starker Intensität.

SORET (14) hat gefunden, dass die Lösung des Thoriumchlorids die violetten Strahlen abschwächt und fast den gesammten ultravioletten Theil des Spectrums zurückhält. Die Lösung zeigt auch eine schwache Fluorescenz.

Verbindungen des Thoriums mit Sauerstoff und Schwefel.

Thoriumdioxyd, Thorerde, ThO_2. Zur Darstellung der Thorerde benutzt man den Thorit oder Orangit aus der Gegend von Brewig und Arendal in Norwegen. Die Mineralien enthalten 49 bis 74 % Thorerde, an Kieselsäure gebunden, nur sehr geringe Mengen Yttererde und Oxyde der Ceritmetalle, bisweilen Uranoxyd in beträchtlicher Menge, ferner Kalk, Manganoxyd, Eisenoxyd nebst geringen Mengen von Bleioxyd, Zinnoxyd, Kali und Natron.

Nach BERZELIUS behandelt man das Material folgendermaassen: Man schliesst das freie gepulverte Mineral mit Salzsäure auf und dampft die gallertige Masse im Wasserbad zur Trockne. Die mit angesäuertem Wasser aus dem Rückstande hergestellte Lösung wird nach der Filtration von der Kieselsäure mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch Blei und Zinn ausgeschieden werden. Das Filtrat wird durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist wesentlich Thorerde neben den Oxyden von Eisen, Mangan und Uran. Derselbe wird nach dem Auswaschen in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Die Lösung wird in der Wärme stark eingedampft, bis nur noch wenig Flüssigkeit übrig ist. Bei einer gewissen Concentration scheidet sich weisses, lockeres Thoriumsulfat aus, welches in heissem Wasser wenig löslich ist. Es wird heiss filtrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht, wobei reine Thorerde zurückbleibt. Um die in den Filtraten noch befindliche Thorerde zu gewinnen, werden die Lösungen eingedampft, mit Kaliumcarbonat neutralisirt und dann mit einer siedend heissen gesättigten Lösung von Kaliumsulfat vermischt, worauf beim Erkalten ein Doppelsalz von Thoriumsulfat und Kaliumsulfat auskrystallisirt. Dasselbe wird mit Kaliumsulfatlösung, in welcher es ganz unlöslich ist, ausgewaschen, in Wasser gelöst und die Lösung mit Ammoniak gefällt. Das ausgeschiedene Thorerdehydrat wird geglüht.

CHYDENIUS neutralisirte die Salzsäurelösung des rohen Thorerdeniederschlages annähernd mit Ammoniak und fällte mittelst Kaliumsulfats das erwähnte Doppelsulfat und die der Basen der Cergruppe. Man zersetzt dann die Doppelsalze mit Natronhydrat und löst die Hydrate wiederum in Salzsäure. Zu der verdünnten und neutralisirten Lösung wird Natriumthiosulfat gesetzt. Beim Sieden scheidet sich Thorerde aus, während die Oxyde des Cers u. s. w. gelöst bleiben. Durch nochmaliges Lösen des Niederschlages in Salzsäure, Fällen der Thorerde mit Oxalsäure und Glühen des Oxalats erhält man die Thorede rein.

Nach NILSON (12) wird der nach Entfernung des Bleis und Zinns mit Ammoniak gefällte Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Oxalsäure versetzt. Hierbei fällt die meiste Thorerde als Oxalat aus, welches gewaschen, getrocknet und geglüht wird. Durch Digestion des Rückstandes mit concentrirter Schwefelsäure entsteht — unreines — Thoriumsulfat, welches man erhitzt, um überschüssige freie Säure zu verjagen. Das wasserfreie Sulfat wird fein gepulvert und in kleinen Antheilen in eisgekühltes Wasser geworfen. Man nimmt 5—6 Thle. Wasser auf 1 Thl. unreines Sulfat. Die filtrirte Lösung wird auf die Temperatur von 20° gebracht; dann scheidet sich fast ganz reines krystallisirtes Thoriumsulfat, $Th(SO_4)_2 + 9H_2O$, aus. Man kann dasselbe durch Glühen entwässern und das ganze Verfahren wiederholen. Aus der Mutterlauge, welche bei Verarbeitung des Thorits von Brewig ausser Thorium noch Uran, Mangan und Didym enthält, kann man durch Eindampfen und Darstellung des wasserfreien Sulfats, welches derselben Behandlung wie vorhin unterzogen wird, noch mehr reines Sulfat erhalten.

Aehnlich hat DELAFONTAINE (15) Thorerde aus Orangit und Thorit dargestellt, indem er die höchst fein gepulverten Mineralien mit concentrirter Schwefelsäure aufschloss, die Masse nach dem Abrauchen der überschüssigen Säure in kaltes Wasser eintrug und aus der filtrirten Lösung durch Erhitzen Thoriumsulfat abschied, welches durch Lösen in kaltem Wasser und Abscheiden durch Erwärmen der Lösung wiederholt gereinigt wurde. Aus den Mutterlaugen wurde die darin noch enthaltene Thorerde durch Kaliumsulfat als Doppelsalz abgeschieden.

Nach BUNSEN (16) enthält die Thorerde gewöhnlich noch Lanthan. Er empfiehlt, die Lösung des Thoriumsulfats mit Natriumthiosulfat fractionirt zu fällen. Besser noch ist es, Thoriumoxalat herzustellen und dies mit einer concentrirten heissen Lösung von oxalsaurem Ammonium zu behandeln. Diese löst die Oxalate des Cers, Lanthans, Didyms, Erbiums und Yttriums nur sehr wenig, und das Gelöste scheidet sich beim Verdünnen der Lösung mit Wasser und Erkalten fast vollständig wieder aus. Oxalsaures Thorium dagegen löst sich leicht und scheidet sich unter den angegebenen Umständen nicht wieder aus. Durch Eindampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes erhält man nahezu reine Thorerde, völlig reine, wenn man das Verfahren wiederholt mit solcher Thorerde ausführt, die schon mehrmals durch Fällen mit Thiosulfat gereinigt wurde. Die Reinheit des Produkts ist nach BUNSEN daran zu erkennen, dass dasselbe, als Chlorid geprüft, weder in der Flamme noch im Funkenstrome ein Spectrum giebt, während fremde Körper ein solches hervorbringen.

Handelt es sich darum, Thorerde von grösseren Mengen Ytter- und Cererde zu trennen, so kann man die durch Glühen der Oxalate erhaltenen Erden mit Salpetersäure erhitzen, bis sich reichlich rothe Dämpfe entwickeln. Man verdünnt dann mit Wasser, wobei die grössere Menge der Yttererde, des Lanthan- und Didymoxyds in Lösung geht. Der Rückstand, welcher aus basischen Salzen des Cers und des Thoriums besteht, wird mit Schwefelsäure erwärmt. Die dann entstandenen Sulfate werden in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung mit einer grossen Menge siedenden Wassers verdünnt. Hierdurch wird der grössere Theil des Cers als gelbes basisches Salz gefällt. Die von diesem getrennte Lösung wird mit Ammoniak oder Natronhydrat gefällt und der Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich unreines Thoriumsulfat aus, welches nach den angegebenen Methoden gereinigt wird [CLEVE (10)].

Die durch Glühen des Oxalats oder Sulfats erhaltene Thorerde bildet ein feines, weisses Pulver. Beim Glühen des Hydrats bleibt sie in gelbgrauen, harten, durchscheinenden Stücken zurück. Die geglühte Thorerde hat nach BERZELIUS das Vol.-Gew. 9·402, nach MOSANDER 9·523, nach CHYDENIUS 9·077 bis 9·2, nach NILSON sogar 10·22. Die specifische Wärme beträgt 0·0548 [NILSON und PETTERSSON (17)]. Die Thorerde ist unschmelzbar, wird durch Kohle nicht reducirt und von schmelzenden Alkalien nicht verändert. Sie wird auch von Säuren nur wenig angegriffen, nur concentrirte Schwefelsäure führt sie beim Erwärmen unter lebhafter Reaction in Sulfat über.

Durch Erhitzen von Thorerde mit Borax in der Hitze des Porcellanofens hat NORDENSKJÖLD krystallisirte Thorerde vom Vol.-Gew. 9·21 erhalten. Das braune Pulver besteht aus mikroskopischen, tesseralen Krystallen (18).

Thoriumhydroxyd, $Th(OH)_4$ oder $ThO_2 + 2H_2O$. Alkalien, Ammoniak, Schwefelammonium, Cyankalium bringen in den Thoriumsalzlösungen einen weissen, gelatinösen Niederschlag hervor, der im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist. Getrocknet bildet derselbe harte, durchscheinende Stücke. Das Hydrat zieht die Kohlensäure der Luft an und löst sich mit Leichtigkeit in verdünnten Säuren.

Metathorerdehydrat, $Th_4O_7(OH)_2$. Wenn Salzsäure oder Salpetersäure über fein vertheilter Thorerde, wie man sie durch Glühen des Oxalats erhält, abgedampft werden, so bleibt ein amorpher, gummiartiger Rückstand, welcher sich in Wasser zu einer opalescirenden Flüssigkeit auflöst (BAHR). Auf Zusatz von Säuren oder neutralen Salzen fallen aus dieser Lösung weisse Niederschläge aus, welche in reinem Wasser wiederum zu einer milchigen Flüssigkeit löslich sind. Der auf diese Weise mit Salzsäure erhaltene Körper enthält 85·3 % Thorium und nur 0·61 bis 0·88 % Chlor. Auf Zusatz von Ammoniak zu der milchigen Lösung fällt ein gelatinöser Niederschlag aus, der nach CLEVE die Zusammensetzung $Th_4O_9H_2$ oder $Th_4O_7(OH)_2$ oder $4ThO_2 + H_2O$ hat.

Thoriumsuperoxyd, Th_2O_7, entsteht auf Zusatz von Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd zu einer Thoriumsalzlösung als weisser Niederschlag [CLEVE (19), LECOQ DE BOISBAUDRAN (20)].

Thoriumsulfid, ThS_2. Metallisches Thorium verbrennt unter starker Lichtentwicklung im Schwefeldampf und giebt dabei ein gelbes Produkt ohne Metallglanz (BERZELIUS). Wenn man die aus dem Oxalat erhaltene Thorerde im Schwefelkohlenstoffdampf auf Weissglut erhitzt, so erhält man nach CHYDENIUS (8) ein schwarzes Pulver, welches durch Druck Metallglanz annimmt. Das Volum-Gewicht desselben ist 8·29. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt der Schwefel und es bleibt Thorerde zurück. Salzsäure und Salpetersäure sind ohne Einwirkung auf das Sulfid, Königswasser löst es auf zu Sulfat.

Thoriumoxysulfid, $ThS_2 \cdot 2ThO_2$, entsteht nach CHYDENIUS, wenn man die aus dem Hydrat dargestellte Thorerde im Schwefelkohlenstoffdampf mässig glüht.

Verbindungen mit den Halogenen.

Thoriumchlorid, $ThCl_4$, entsteht durch Erhitzen eines Gemisches von Thorerde und Kohle im Chlorstrom. Es sublimirt dabei in kurzen, anscheinend rhombischen Prismen. Es schmilzt vor dem Löthrohr, verflüchtigt sich noch nicht bei 440° und löst sich unter Wärmeentwicklung in Wasser, sowie in Alkohol.

KRÜSS und NILSON (12) haben das Thoriumchlorid durch Erhitzen von metallischem Thorium in trocknem, luftfreiem Chlorwasserstoffgas dargestellt. Das Thorium wird dadurch bei beginnender Rothglut unter Feuererscheinung in Chlorid übergeführt. Geringe Mengen vorhandener Thorerde werden nicht angegriffen, Spuren von Eisen werden in Eisenchlorür verwandelt. Nach vollendeter Reaction wird das die Masse enthaltende Platinrohr auf Rothglut erhitzt, wodurch das Eisenchlorür im Chlorwasserstoffstrome verflüchtigt wird. Durch Steigerung der Temperatur bis zur Weissglut wird das vorher geschmolzene Thoriumchlorid sublimirt. Man erhält es so in schönen weissen Nadeln. NILSON und PETTERSSON (21) haben die Dampfdichte des Chlorids bestimmt. Dieselbe wurde bei 1102° zu 12·410, bei 1057° zu 12·424 gefunden; die Formel $Th\ Cl_4$ verlan 12·924. Früher von TROOST (22) gefundene weit niedrigere Zahlen werden hierdurch richtig gestellt.

Gewässertes Thoriumchlorid, $ThCl_4 + 8H_2O$. Die Lösung des Thoriumhydroxyds in Salzsäure giebt nach der Concentration dünne Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind und nach dem Trocknen über Schwefelsäure 8 Mol. Wasser enthalten (CLEVE).

Kalium-Thoriumchlorid, $2ThCl_4 \cdot KCl + 18H_2O$, ist von CLEVE aus dem sehr concentrirten Lösungsgemisch in Form kleiner, farbloser Krystalle, welche in Wasser sehr leicht, sowie auch in Alkohol löslich sind, dargestellt worden. Beim Erhitzen des Salzes in Chlorwasserstoffgas wird es wasserfrei.

Ammonium-Thoriumchlorid, $ThCl_4 \cdot 8NH_4Cl + 8H_2O$, bildet sich nach CHYDENIUS beim Erhitzen einer trockenen Mischung von Thoriumchlorid und Salmiak in Chlorwasserstoffgas. Es scheidet sich aus einer wässrigen Lösung im Vacuum als fein krystallinische Masse ab. Bei 100° verliert das Salz 6 Mol. Wasser.

Thorium-Platinchlorid, $ThCl_4 \cdot PtCl_4 + 12H_2O$, krystallisirt aus sehr concentrirter Lösung in orangefarbenen Tafeln. Es ist zerfliesslich (CLEVE).

Thorium-Platinchlorür, $2ThCl_4 \cdot 3PtCl_2 + 24H_2O$, bildet rhomboëdrische, zerfliessliche Krystalle, welche bei 100° 6 Mol. Wasser verlieren (NILSON).

Thoriumbromid wird durch Verdampfen einer Lösung des Hydroxyds in Bromwasserstoffsäure als gummiartige Masse erhalten (BERZELIUS).

Thoriumjodid, in analoger Weise dargestellt, bildet ebenfalls eine gummiartige, bisweilen krystallisirende Masse, welche am Lichte braun wird (CHYDENIUS).

Thoriumfluorid, $ThFl_4 + 4H_2O$. BERZELIUS erhielt durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Thoriumhydroxyd ein schweres, weisses und unlösliches Pulver, welches in der Hitze beständig ist. Nach CHYDENIUS wird aus der Lösung des Chlorids durch Flusssäure alles Thorium gefällt. Der gelatinöse Niederschlag wird alsbald pulverförmig. Derselbe ist in Wasser und in Flusssäure unlöslich. Bei 100° verliert das Fluorid 1 Mol. Krystallwasser, bei 140° ein zweites, bei 200° enthält es noch 2 Mol. H_2O. Beim Glühen bleibt Thorerde zurück. Durch Glühen eines Gemisches von Thorerde mit überschüssigem Fluorcalcium entsteht keine flüchtige Verbindung.

Kalium-Thoriumfluorid, $ThFl_4 \cdot KFl$, entsteht durch Vermischen der Lösungen von Thoriumchlorid mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium als voluminöser, weisser Niederschlag, der bald pulverförmig wird. Das Salz $ThFl_4 \cdot 2KFl + 4H_2O$ entsteht beim Kochen von Thoriumhydroxyd mit einer concentrirten Lösung von saurem Fluorkalium und Fluorwasserstoffsäure als schweres, fast unlösliches Pulver (CHYDENIUS). Ein drittes Salz, $7ThFl_4 \cdot 8KFl + 6H_2O$, ist zweifelhaft.

Man kennt ferner das Ferrocyanid, Platocyanid, das Sulfocyanat und mehrere Doppelsalze des letzteren.

Verbindungen mit Wasserstoff, Stickstoff und Phosphor.

Thoriumwasserstoff, ThH_2, entsteht nach CL. WINKLER (23), wenn Thoriumdioxyd durch Erhitzen mit überschüssigem Magnesiumpulver im Wasserstoffstrom reducirt wird. Die entstehende grauschwarze Masse ist leicht entzündlich an der Luft; sie enthält neben der Wasserstoffverbindung noch geringe Mengen von Magnesia, Magnesium und Thorerde; jedoch führte die Analyse zu obiger Formel.

Thoriumnitrid oder Thoriumamid scheint sich in geringer Menge beim Glühen von Thorerde oder Thoriumchlorid im Ammoniakgasstrome oder durch Erhitzen des Chlorids mit Salmiak in Chlorwasserstoffgas zu bilden (CHYDENIUS).

Thoriumphosphid. Metallisches Thorium verbindet sich beim Erhitzen in Phosphordampf unter Feuererscheinung mit Phosphor zu einer dunkelgrauen, metallisch glänzenden Masse, die beim Erhitzen an der Luft in Thoriumphosphat übergeht (BERZELIUS).

Sauerstoffhaltige Salze.

Thoriumchlorat. Durch Wechselzersetzung zwischen Thoriumsulfat und Bariumchlorat und Verdampfen der Lösung im Vacuum erhält man eine seifenartige, hygroskopische Masse.

Thoriumperchlorat, auf analoge Weise dargestellt, bildet einen ähnlichen Körper.

Die Lösung des Thoriumbromats zersetzt sich beim Verdampfen im Vacuum, wobei Bromgeruch auftritt und eine zähe Masse zurückbleibt.

Thoriumjodat, $Th(JO_3)_4$, ist ein weisser, amorpher Niederschlag, der durch Trocknen bei 100° wasserfrei wird und bei stärkerem Erhitzen sich unter Hinterlassung von Thorerde zersetzt.

Thoriumperjodat, weisser, amorpher Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung.

Thoriumnitrat, $Th(NO_3)_4 + 12H_2O$, durch Verdunsten der Lösung des Hydroxyds in Salpetersäure im Vacuum erhalten, bildet grosse, tafelförmige, sehr zerfliessliche Krystalle, welche beim Trocknen über Schwefelsäure 8 Mol. Wasser verlieren. Das Salz löst sich auch in Alkohol. Die wässrige Lösung löst noch Thorerdehydrat auf und giebt dann beim Verdampfen eine gummiartige Masse (CLEVE).

Mit Kaliumnitrat bildet es nach BERZELIUS ein sehr lösliches Doppelsalz.

Thoriumsulfit, $Th(SO_3)_2 + H_2O$. Thoriumhydroxyd löst sich in wässriger schwefliger Säure. Beim Erhitzen der Lösung scheidet sich das Sulfit als weisses Pulver aus (CLEVE).

Thoriumsulfat, $Th(SO_4)_2$. Man erhält es durch Auflösen von Thorerde in erwärmter, zur Hälfte mit Wasser verdünnter Schwefelsäure und Verdunsten bei mässiger Wärme als weisses, erdiges Pulver. Dasselbe löst sich ziemlich leicht, wenn man es in kleinen Portionen in Eiswasser bringt. Wenn man grössere Mengen in Wasser einträgt, so bilden sich Körper, die sich nur träge auflösen. 100 Thle. Wasser lösen etwa 4·86 Thle. Sulfat. Beim Erhitzen zersetzt sich das Sulfat erst bei Rothglut, indem Thorerde zurückbleibt. Von NILSON und PETTERSSON (17) ist die specifische Wärme des Salzes zu 0·0972 bestimmt worden.

Gewässertes Thoriumsulfat. Man kennt mehrere Hydrate des Salzes. Wenn man eine Lösung des Sulfats zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ein weisses Magma von feinen, biegsamen Krystallnadeln aus. BERZELIUS (1) und DELAFONTAINE (15) fanden in diesem Salz 4 bezw. $4\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, CHYDENIUS sowie CLEVE dagegen nur $3H_2O$. Durch Kochen einer verdünnten Lösung hat CHYDENIUS ein Salz mit $2H_2O$ erhalten. Wenn man die Flüssigkeiten, in welchen das Salz sich ausgeschieden hat, erkalten lässt, so löst das Salz sich wieder klar auf. Nach DEMARÇAY lösen 100 Thle. Wasser bei 17° 8·6, bei 55° 1·9, bei 100° 0·3 Thle. Sulfat. Wenn man die in der Siedehitze ausgeschiedenen Krystalle in Berührung mit heissem Wasser lässt, so verwandeln sie sich in grössere durchsichtige Krystalle von grösserem Wassergehalt.

Durch Verdampfen einer Sulfatlösung bei 24° erhält man Krystallaggregate eines Salzes mit $8H_2O$; bei 10 bis 15° aber, besonders bei Gegenwart von etwas freier Säure, bilden sich gut ausgebildete Krystalle des monoklinen Systems von der Zusammensetzung $Th(SO_4)_2 + 9H_2O$. Sie sind nach RAMMELSBERG (25) isomorph mit dem analog zusammengesetzten Uransulfat. Ihr Volum-Gewicht ist nach TOPSOE 2·767. Die Krystalle verändern sich nicht bei 15°, in höherer Temperatur werden sie undurchsichtig. Bei 100° oder über Schwefelsäure verlieren sie $7H_2O$. Das Salz löst sich sehr langsam und in geringer Menge in Wasser. Nach DEMARÇAY enthalten 100 Thle. Lösung bei 0° 1·2, bei 30° 25, bei 54° 8·5 Thle. des Salzes; bei 60° geht es in eine wollige Masse über, die in ein basisches Salz übergeführt werden kann.

ROOZEBOOM (24) erklärt die verschiedenen Angaben über die Löslichkeit der Sulfate durch die ungewöhnliche Langsamkeit, mit welcher sich die Hydrate des Sulfats bilden, bezw. zersetzen. Das wasserfreie Sulfat ist am löslichsten; 100 Thle. Wasser von 0° nehmen nach ROOZEBOOM etwa 25 Thle. davon auf. Langsam beim Stehen, schneller beim Erwärmen scheidet sich das Hydrat mit $9H_2O$ aus. Die Löslichkeit dieses Hydrats nimmt mit steigender Temperatur zu von 0·88 bei 0° bis 6·76 bei 55°. Die Löslichkeit des Hydrats mit $4H_2O$ nimmt dagegen ab, von 9·4 bei 17° bis 0·71 bei 95°. Die Löslichkeitscurven beider Salze zeigen einen Schnittpunkt bei 43°. Unterhalb dieser Temperatur

würde also das neunfache Hydrat, oberhalb derselben das vierfache Hydrat allein stabil sein. Dass dies nicht zutrifft, ist die Folge der erheblichen Verzögerung bei der Umwandlung der Hydrate in einander.

Basisches Thoriumsulfat, $3[Th(SO_4)_2 + 2H_2O)] \cdot Th(SO_4)O + 2H_2O$ oder $Th_4(OH)_2(SO_4)_7 + 7H_2O$. Wenn man das oben erwähnte wollige Salz, welches sich beim Erwärmen einer Lösung bezw. Mischung des Sulfats $ThSO_4 + 9H_2O$ mit der 10—15fachen Menge Wasser auf 60° bildet, 24 Stunen laug auf 100° erhitzt, so verwandelt es sich in dies basische Salz, welches pulverig und in Wasser unlöslich ist.

Kalium-Thoriumsulfat, $Th(SO_4)_2 \cdot K_2SO_4 + 2H_2O$, scheidet sich aus, wenn man Kaliumsulfat bis zur Sättigung in einer Lösung von Thoriumsulfat auflöst. Es bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, wenig löslich in reinem Wasser, unlöslich in einer Kaliumsulfatlösung.

Das Doppelsalz, $Th(SO_4)_2 \cdot 4K_2(SO_4) + 2H_2O$, fällt nach CHYDENIUS aus der wässrigen Lösung des vorigen Salzes, wenn dieselbe auf 60—70° erwärmt wird. Es bildet dünne, an der Luft veränderliche Krystalle.

Natrium-Thoriumsulfat, $Th(SO_4)_2 \cdot Na_2SO_4 + 6H_2O$. Durch Verdunstung der gemischten Lösung beider Salze erhält man dünne, glänzende Nadeln dieses Salzes, welche in Wasser, sowie in gesättigter Natriumsulfatlösung (4 Thle. in 100 Thln. der letzteren) löslich sind [CLEVE (10)].

Ammonium-Thoriumsulfat, $Th(SO_4)_2 \cdot 2NH_4)_2SO_4$, bildet, in gleicher Weise wie das vorige Salz dargestellt, weisse Krystallkrusten, in Wasser, sowie in gesättigter Ammoniumsulfatlösung löslich (CLEVE).

Thoriumhyposulfat. Die durch doppelte Zersetzung von Thoriumsulfat und Bariumhyposulfat erhaltene Lösung zersetzt sich beim Eindampfen unter Entwicklung von schwefliger Säure (CLEVE).

Thoriumselenit, $Th(SeO_3)_2 + H_2O$, wird als weisser, unlöslicher Niederschlag durch selenige Säure aus einer Lösung von Thoriumchlorid gefällt (CLEVE). NILSON hat durch Fällen einer Lösung von Thoriumsulfat mit Natriumselenit einen weissen amorphen Niederschlag von der Zusammensetzung $Th(SeO_3)_2 + 8H_2O$ dargestellt.

Durch Verdampfung des neutralen Selenits mit seleniger Säure in verschiedenen Verhältnissen hat NILSON noch die amorphen Salze $2ThO_2 \cdot 7SeO_2 + 16H_2O$ und $ThO_2 \cdot 5SeO_2 + 8H_2O$ erhalten.

Thoriumseleniat, $Th(SeO_4)_2 + 9H_2O$, krystallisirt in grossen, farblosen, monoklinen Krystallen aus einer Lösung von Thorerdehydrat in Selensäure (CLEVE). Ihr Vol.-Gew. ist 3·026 (TOPSOE). Das Salz verliert 8 Mol. Wasser bei 190°. Es ist wenig löslich in Wasser; 1 Thl. in 200 Thln. Wasser von 0°. In heissem Wasser ist es leichter löslich.

Thoriumchromat, $Th(CrO_4)_2 + 8H_2O$, entsteht durch Verdampfen einer Lösung von Thoriumhydroxyd in Chromsäure als undeutlich krystallisirte Masse (CHYDENIUS).

Thoriummolybdat bildet einen weissen, flockigen Niederschlag.

Thoriumcarbonat. Feuchtes Thorerdehydrat absorbirt Kohlensäure aus der Luft und bildet ein basisches Carbonat. Durch Fällen der Thoriumsalze mit Natriumcarbonat entsteht ein weisser, amorpher Niederschlag des basischen Salzes, $2ThO_2 \cdot CO_2 + 3H_2O$ (CHYDENIUS, CLEVE). Dasselbe ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich.

Natrium-Thoriumcarbonat, $Th(CO_3)_2 \cdot 3Na_2CO_3 + 12H_2O$, wird aus

der eben erwähnten Lösung durch Alkohol gefällt. Die kleinen glänzenden Krystalle verlieren beim Trocknen über Schwefelsäure 8 Mol. Wasser und bei 100° noch $2H_2O$. Durch Wasser wird das Salz zersetzt (CLEVE).

Thoriumborat, weisser, in Wasser und Borsäure unlöslicher Niederschlag (BERZELIUS).

Thoriumsilicat. Das Mineral Thorit ist als das Orthosilicat, $ThSiO_4$, anzusehen. Es ist in der Regel amorph und von muschligem Bruch, schwarzbraun und orange (Orangit). Krystalle, welche sehr selten sind, gehören nach DES CLOISEAUX dem regulären System an und sind hemiëdrisch.

Durch Zusammenschmelzen von Thorerde und Kieselsäure unter Zusatz von Chlorcalcium haben TROOST und OUVRARD (26) die Silicate $ThO_2 \cdot SiO_2$ und $ThO_2 \cdot 2SiO_2$ erhalten, ersteres bei mässiger Rothglut, letzteres bei starkem Erhitzen. Das erstere bildet kleine, in Säuren unlösliche, rhombische Prismen vom Vol.-Gew. 6·82 bei 16°, welche von Kaliumbisulfat zersetzt werden. Das zweite Silicat bildet trikline Krystalle vom Vol.-Gew. 5·56 bei 25° und wird weder von Säuren noch von Kaliumbisulfat angegriffen.

Thoriumorthophosphat, $Th_3(PO_4)_4 + 4H_2O$, wird auf Zusatz von Dinatriumphosphat zu einer Thoriumsalzlösung als gelatinöser Niederschlag gefällt. Es ist unlöslich in Wasser, in Phosphorsäure und in Essigsäure, leicht löslich in Salzsäure, sowie in Salpetersäure.

Saures Thoriumorthophosphat, $ThH_2(PO_4)_2 + H_2O$, fällt aus Thoriumchloridlösung auf Zusatz von überschüssiger Phosphorsäure als gelatinöser Niederschlag, der nach dem Trocknen Krystalle bildet.

Das Phosphat, $ThO_2 \cdot 2P_2O_5$, entsteht nach TROOST (27) durch Einwirkung von wasserfreiem Thoriumchlorid auf überschüssige, schmelzende Metaphosphorsäure. Es bildet in Wasser unlösliche, rhombische Tafeln vom Vol.-Gew. 4·08 bei 16·4°.

Natrium-Thoriumphosphat, $Th_2Na_3(PO_4)_3$, bildet sich nach WALLROTH (29) bei der Einwirkung von schmelzendem Phosphorsalz auf Thorerde in monoklinen Prismen, welche unschmelzbar und in Säuren unlöslich sind.

Thoriumpyrophosphat, $ThP_2O_7 + 2H_2O$, Pyrophosphorsäure oder Natriumpyrophosphat fällen aus Thoriumsalzen einen voluminösen Niederschlag, der nach dem Trocknen bei 100° obige Zusammensetzung zeigt. Das Salz löst sich in überschüssigem pyrophosphorsaurem Natrium. Aus der heissen Lösung krystallisirt beim Erkalten

Natrium-Thoriumpyrophosphat, $ThNaP_2O_7 \cdot Na_4P_2O_7 + 2H_2O$. Weisses, krystallinisches Pulver (CLEVE).

Analytisches Verhalten.

Die Thoriumsalze sind farblos, wenn die Säure farblos ist. Sie haben einen stark zusammenziehenden Geschmack. Diejenigen mit flüchtigen Säuren zersetzen sich beim Glühen unter Hinterlassung von Thorerde.

Alkalien, Ammoniak, Schwefelammonium fällen aus den Lösungen der Thoriumsalze gelatinöses Hydroxyd, unlöslich im Ueberschuss des Fällungsmittels. Gegenwart von Weinsäure oder Citronensäure verhindert die Bildung des Niederschlages.

Alkalicarbonat erzeugt einen weissen Niederschlag, der im Ueberschuss des Reagens löslich ist. Die Lösung in Ammoniumcarbonat trübt sich beim Erhitzen auf 60°, wird aber beim Erkalten wieder klar.

Bariumcarbonat fällt die Thoriumsalze vollständig in der Kälte.

Kaliumsulfat, welches bis zur Sättigung in Thorerdelösungen aufgelöst wird, fällt die Thorerde vollständig als Kalium-Doppelsulfat, welches in Kaliumsulfatlösung unlöslich, aber in reinem Wasser löslich ist.

Natriumsulfat ruft in concentrirten Lösungen einen Niederschlag dünner Krystallnadeln hervor. Das Doppelsalz ist sowohl in Wasser, als auch in Natriumsulfatlösung löslich.

Natriumthiosulfat fällt in der Wärme ein Gemenge von Thoriumthiosulfat und Schwefel, aber nicht ganz vollständig.

Natriumphosphat fällt weisses, in Phosphorsäure unlösliches Thoriumphosphat.

Ferrocyankalium fällt weisses Ferrocyanthorium.

Oxalsäure und Alkalioxalate fällen weisses, amorphes Oxalat, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Ammoniumacetat und Alkalioxalaten, besonders beim Erwärmen.

Quantitative Bestimmung.

Man fällt das Thorium als Hydroxyd oder Oxalat und führt die Niederschläge durch Glühen in Thorerde über, welche gewogen wird. Thoriumphosphat kann durch Zusammenschmelzen mit Soda zersetzt werden. Bei Behandlung der Masse mit Wasser erhält man die Thorerde in sehr feiner Vertheilung, so dass sie durch das Filter hindurchgehen kann. Durch Zusatz von Salmiak wird dies verhindert.

Zur Trennung der Thorerde von Alkalien und alkalischen Erden kann man jene mit Ammoniak fällen oder auch zunächst Baryt und Strontian mit Schwefelsäure fällen.

Von Aluminium, Beryllium, Zirconium kann das Thorium durch Fällen mit überschüssiger Oxalsäure getrennt werden. Zur Trennung von den Yttererden fällt man am besten mittelst Kaliumsulfats das Thorium als Doppelsalz. Die Trennung von den Erden der Cergruppe kann man mittelst Natriumthiosulfat ausführen (28). R. Biedermann.

Titan.*) Im Jahre 1795 untersuchte Klaproth (1) ein unter dem Namen »Rother Schoerl zu Boinik in Hungarn« vorkommendes Mineral, in dem er eine eigenthümliche metallische Substanz fand, welcher er den Namen Titanium gab; im Jahre darauf (2) führte er in einer chemischen Untersuchung über einige

*) 1) Klaproth, Beiträge zur Kenntniss der Mineralkörper, Bd. 1. 2) Dieselben, Beiträge zur Kenntniss der Mineralkörper, Bd. 2. 3) Chem. Ann. 1791, Bd. 1, pag. 40 u. 103. 4) Naumann, Elemente der Mineralogie, Leipzig. 1877. 5) Pogg. Ann., Bd. 144, pag. 191. 1872. 5a) Ber. d. D. chem. Ges., Bd. 7, pag. 1546. 6) Pogg. Ann. 3, pag. 163; 15, pag. 276. 7) Ventcnsk. Akad. Handl. 1829. 8) Pogg. Ann. 19, pag. 211. 9) Dieselben 14, pag. 501. 10) Jahresber. 25, pag. 368. 11) Journ. f. prakt. Chem. 43, pag. 50. 12) Pogg. Ann. 1858, pag. 507. 13) Ber. d. D. chem. Ges. 22, pag. 1485. 14) Pogg. Ann. 64, pag. 489. 15) Tabellarische Uebersicht der Mineralien, Braunschweig 1882, 2. Auflage, pag. 35. 16) Pogg. Ann. 4, pag. 3. 17) Dieselben 73, pag. 48. 18) Chem. News 33, pag. 57. 19) Wiedemann's Ann. 4, pag. 554. 1878. 19a) Chem. News 33, pag. 57; Chem. Soc. 1885, Bd. 1, pag. 108—132; Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 16, pag. 3014. 20) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. 8, pag. 203 21) Pogg. Ann. 15, pag. 145. 22) Dieselben 19, pag. 212. 23) Ann. Chim. et phys. (3), Bd. 20, pag. 257. 24) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 1, pag. 34. 25) Journ. f. Chem. 99, pag. 176. 26) Ann. phys. chim. (4) 18, pag. 202. 27) Gänge, Lehrbuch der angewandten Optik in der Chemie, Braunschweig 1866. 28) Monats-

eisenhaltige Titanerze aus, dass bereits 1791 unter dem Namen Menakanit (3) ein eisenhaltiges Mineral bekannt war, welches in einem Thale des Kirchspiels Menakan in Cornwall gefunden wurde und von WILLIAM GREGOR, dem dortigen Geistlichen, chemisch untersucht und beschrieben worden ist. KLAPROTH wies nach, dass derjenige Stoff, der darin nächst dem Eisen den Hauptbestandtheil ausmacht, identisch sei mit dem, welcher den hungarischen rothen Schörl bildet: Die Titansäure.

Vorkommen des Titans.

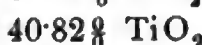
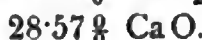
Das Titan findet sich in der Natur nie gediegen, wohl aber in Verbindung mit anderen Elementen in verschiedenen Mineralien. Die Wichtigsten, in denen Titan enthalten ist, sind folgende:

Der Rutil, Nigrin und der Anatas; sie gehören ihrer Krystallform nach dem tetragonalen System an und bestehen nach H. ROSE und DAMOUR aus Titansäureanhydrid. Der Nigrin enthält nach RAMMELSBERG noch 11% Eisenoxyd.

Der Brookit, welcher sich in rhombischen Formen krystallisirt findet, ist nach den Analysen von H. ROSE, HERRMANN und DAMOUR Titansäure mit höchstens 1·4—4·5% Eisenoxyd gemengt.

Diese Mineralien finden sich bei Freiberg, in Baernau in Bayern, in Kärnthen, in Tirol, auf dem St. Gotthard, Binnenthal im Wallis, St. Yrieux bei Limoyes, Arendal in Norwegen, Buitrage in Spanien, im Ural, Minas Geras in Brasilien und am Graves Mount in Georgia.

Die Titanite (Spheen, Greenovit) sind monoklin; sie bestehen nach den Untersuchungen von H. ROSE, G. ROSE, HESSENBERG, MARIGNAC, GROTH aus $CaSi_2O_5 + CaTi_2O_5$ und zwar im Allgemeinen aus


30·61% SiO_2

40·82% TiO_2

28·57% CaO.

Einige Procente des letzteren Bestandtheils sind bisweilen durch Eisenoxydul oder wie im Greenovit durch Manganoxydul vertreten. Als Fundstätte der Titanite sind zu nennen: St. Gotthard und andere Punkte der Schweiz, Pinzgau in Tirol, Arendal in Norwegen, Smaland (4).

---

hefte f. Chemie 1892, pag. 772. 29) Grundzüge der theoretischen Chemie, Leipzig 1890, pag. 56. 30) Proc. Roy. Soc. 32, pag. 457—492. 1881. 31) Ber. d. D. chem. Ges. 26, pag. 1026. 32) ROSE, Lehrbuch der analyt. Chemie, pag. 442. 33) WÖHLER, Ann. 237, pag. 221. 34) Ann. d. chim. et phys. (5) 8, pag. 38. 35) Jahrbuch f. Chemie 1874, pag. 280. 36) Ber. d. D. chem. Ges. 22, pag. 2079. 37) Dieselben, Berichte 9, pag. 1831 ff. 38) Compt. rend. 53, pag. 163. 39) Ann. phys. et chim. (5) 8, pag. 44. 40) POGG. Ann. 53, pag. 54. 41) Ann. d. Chem. u. Pharm. 237, pag. 228. 42) Americ. Chem. Journ. 10, pag. 36. 43) OSTWALD, Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 1, pag. 34. 44) Ber. d. D. chem. Ges. 21, pag. 960. 45) Dieselben 22, pag. 2070. 46) Dieselben 5, pag. 1006. 47) Ann. d. chim. et phys. (4) 4, pag. 127 ff. 48) Compt. rend. 57, pag. 148. 49) Dieselben 59, pag. 189. 50) Compt. rend. 52, pag. 1264. 51 u. 52) Compt. rend. 53, pag. 161 u. 163. 53) Ann. Chim. et Phys. (3) 30, pag. 129. 54) Compt. rend. 115, pag. 1020. 55) Ann. d. Chem u. Pharm. 73, pag. 35. 56) WÖHLER, Grundriss der anorgan. Chemie, Leipzig 1873. 57) GEUTHER, Lehrb. d. anorg. Chemie, Jena. 58) MERZ, Journ. f. prakt. Chem. 99, pag. 161. 59) Compt. rend. 105, pag. 154; Ann. d. Chim. et Phys. (6), Bd. 25, pag. 511—518. 60) Journ. Americ. Soc. 13, pag. 210; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1891, pag. 677. 61) Americ. chem. Journ. 4, pag. 211—214. 62) KRÜSS, Zeitschr.

Der Yttrotitanit, monoklin, enthält nach Analysen von ERDMANN, RAMMELSBERG und FORBES

30% SiO_2
28% TiO_2
6% Al_2O_3
7% Fe_2O_3
19% CaO
9% Y und Ce
1% MgO.

Er findet sich an verschiedenen Stellen in der Nähe von Arendal in Norwegen

Schorlomit (Ferrotitanit), regulär krystallisirend, enthält nach RAMMELSBERG

26·09% SiO_2
21·34% TiO_2
20·11% Fe_2O_3
29·38% CaO
1·57% FeO
1·36% MgO.

Er wird in Arkansas am Kaiserstuhl, bei Oberschaffhausen und am Horberig bei Oberbergen gefunden.

Der Perowskit ist nach G. ROSE, JACOBSOHN, BROOKS, DAMOUR Titansaurer Kalk

mit 58·83% TiO_2
und 41·17% CaO,

von welch' letzterem ein kleiner Theil bisweilen durch Eisenoxydul ersetzt ist; er krystallisirt regulär und kommt vor am Ural bei Zermatt, am Kaiserstuhl in Baden, und in Tirol.

Als krystallinische Verbindungen von Titanaten und Niobaten sind zu erwähnen:

der Polykras von SCHEERER, rhombisch, mit Beimengungen von Yttererde, Erbinerde, Uranoxydul und Wasser;

der Euxenit von SCHEERER, rhombisch, enthaltend Titansäure und Niobsäure, Yttererde (Erbinerde) und Uranbioxyd;

---

f. anorg. Chemie, Bd. 3, pag. 193. 63) Chem. News 65, pag. 8. 64) Zeitschr. f. analyt. Chemie 9, pag. 41 u. 330. 64a) Ann. Phys. u. Chemie, Neue Folge 31, pag. 916. 65) Ber. d. D. chem. Ges. 21, pag. 961. 66) GEUTHER, Lehrbuch d. anorganischen Chemie, Jena 1870. 67) Journ. f. prakt. Chem. 99, pag. 166. 68) Ann. d. Chem. u. Pharm. 123, pag. 351. 69) GILBERT, Ann. 73, pag. 76. 1823. 70) Ber. d. D. chem. Ges. 17, pag. 727. 71) Archiv d. Chem. u. Pharm. 157, pag. 363. 72) Compt. rend. 102, pag. 1017—1019. 73) Dieselben 111, pag. 177—179. 74) Ber. d. D. chem. Ges. 21, pag. 1708. 75) Dieselben, Referate, Bd. 24, pag. 186. 76) GEUTHER, Lehrbuch d. anorg. Chemie, Jena, pag. 590. 77) Ann. d. chim. et phys., Serie 4, Bd. 4, pag. 129 ff. 78) Compt. rend. 15, pag. 830—832. 79) Ber. d. d. chem. Ges., Bd. 23, pag. 2658 ff. 80) Compt. rend. 59, pag. 733. 80a) Bull. soc. franc. de Min. 15, pag. 1893. 81) Bull. soc. chim. (2) 36, pag. 17. 82) Compt. rend. 105, pag. 378—380. 83) Dieselben 107, pag. 421—423. 84) Dieselben 103, pag. 141—144. 85) Ber. d. D. chem. Ges. 8, pag. 73. 86) Ber. d. D. chem. Ges. 21, pag. 1079. 87) Ann. d. chim. et phys. (6) 25, pag. 433. 88) Ber. d. D. chem. Ges. 9, pag. 1477; Oefvers. of Vet. Akds. Förh. 1874, pag. 7, 13; Ann. d. Chim. et Phys. 8, pag. 444. 89) ROSE, Lehrbuch d. anorg. Chemie 453. 90) Chem. News 47, pag. 186. 91) WÖHLER's Ann. 247, pag. 122—128. 92) Compt. rend. 103, pag. 1074;

der Aeschynit von BERZELIUS, rhombisch, enthaltend Titansäure, Thorsäure, Niobsäure, Ceroxydul, Lanthan- und Didymoxyd, Yttererde, Kalk, Eisenoxydul und Wasser;

der Polymignyt von BERZELIUS, rhombisch, enthaltend Titansäure, Zirkonsäure, Yttererde, Kalk, Eisenoxyd, Manganoxyd und Ceroxyd;

der Mangit von ROSE, rhombisch, enthaltend im Wesentlichen Titansäure, Zirkonsäure und Eisenoxyd;

der Pyrochlor von WÖHLER, regulär, enthaltend Niobsäure, Titansäure, Thorsäure, Kalk, Ceroxydul, Eisenoxydul, Magnesia, Natron und Wasser [RAMMELSBERG (5)];

als Titanat und Borat der Warwickit [LAURENCE SMITH (5a)].

Titaneisen. Ueberaus verbreitet findet sich das Titan in dem Titaneisenerz; das letztere kommt in der Natur entweder krystallinisch und zwar rhomboëdrisch vor oder derb in körnigen und schaligen Aggregaten, in losen Körnern (Iserin) und als Titaneisensand (Menancanit). Nach den Entdeckern des Titans, KLAPROTH und GREGOR, haben sich CORDIER, BREIT und CARSTEN, VAUQUELIN, BERTHIER mit der Zusammensetzung dieses Minerals beschäftigt, aber die Arbeiten aller dieser haben kaum mehr als historisches Interesse, da die damaligen Methoden keine sichere Trennung des Eisenoxydes von der Titansäure verbürgen. Erst mit den Untersuchungen von H. ROSE (6) und von MOSANDER (7), welche im Jahre 1829 erschienen, lagen die ersten zuverlässigen Analysen vor. Der Gehalt an Titansäure schwankt je nach den Varietäten sehr bedeutend; so enthält die von Hof Gastein (Kibdelophan) und Bourg-d'-Oisans (Crichtonit) 58·82 % Titansäure, während die sogenannte Eisenrose vom St. Gotthard 8—9 % Titansäure hat. Als Varietäten sind noch zu nennen die von Harthau bei Chemnitz, am Almensee bei Miask, Arendal, Egersund, Stubaithal in Tyrol, Iserwiese im Riesengebirge, Aschaffenburg, Litchfield in Connecticut sowie der Titaneisensand, welcher in ungeheurer Menge an der Ausmündung des Moisieflusses und anderer linker Zuflüsse des St. Lorenzo in Canada anzutreffen ist.

In Folge der verschiedenen Resultate, welche die Analysen dieses Minerals ergaben, hatten sich für die Constitution des Titaneisen zwei Ansichten gebildet, von denen die eine von MOSANDER aufgestellt ist, dahingehend, dass dasselbe eine isomorphe Mischung von titansaurem Eisenoxydul und variabeln Mengen Eisen-

---

Ann. d. Phys. et Chim. (6), Bd. 25, pag. 505—511. 93) Americ. Journ. of Science and Arts (3) 8, pag. 334. 94) ROSE. Lehrbuch d. Chemie 445. 95) Zeitschr. f. analyt. Chemie 24, pag. 410—414. 96) Journ. f. prakt. Chem. 99, pag. 174. 97) ROSE, Lehrb. d. analyt. Chem. 454. 98) Sprechsaal 1891, pag. 569. 99) Daselbst 1884, pag. 213 u. 252. 100) Journ. Soc. Chem. Ind. 1885, pag. 310. 101) Jahresber. d. Chem. Technologie 1859, pag. 270; 1862, pag. 334. 102) Thonindustriezeitung 1883, pag. 243. 103) Jahresber. d. chem. Technologie 1890, pag. 257. 104) Jahresber. d. chem. Technologie 1864, pag. 56. 105) Jahresber. d. chem. Technologie 1860, pag. 84; 1862, pag. 68; 1870, pag. 72. 106) Jahresber. d. chem. Technologie 1871, pag. 27. 107) Ann. d. Chim. et phys. (6), Bd. 25, pag. 453—468. 108) Ber. d. D. chem. Ges. Bd. 16, pag. 3060; Att. d. Acc. d. Lincei Rudct. 1885, pag. 86—91; Gazz. Chim. 17, pag. 479 bis 486; Compt. rend. 97, pag. 3060. 108a) Atti della R. Accad. dei Lincei 1881—1882, pag. 180—181; Gazz. Chim. 1882, pag. 151—154; dieselben 13. pag. 57. 109) Ber. d. D. chem. Ges. 15, pag. 2599; 17, pag. 727; Ann. d. Chem. u. Pharm. 234, pag. 257 ff. 109a) Ber. d. D. chem. Ges. 21, pag. 370 ff. 110) Chem. Soc. 1885, pag. 491. 111) Ann. chim. et phys. (3) 20, pag. 394. 112) Ann. phys. et chim. 73, pag. 35; 73, pag. 220; 73, pag. 227. 113) Dieselben (5) 8, pag. 50. 114) Ann. d. chim. et phys. (6) 24, pag. 262.

oxyd sei (8), während es von H. ROSE (9) für ein isomorphes Gemisch von Ti_2O_3 und Fe_2O_3 gehalten wurde. HERMANN (10), BERZELIUS (11) RAMMELSBERG (12) und in neuester Zeit THEODOR KOENIG und O. v. D. PFORDTEN (13) haben sich auf das entschiedenste für die MOSANDER'sche Behauptung erklärt — die Behauptung H. ROSE's fand nur in SCHEERER (14) und GROTH (15) Vertheidiger — so dass jetzt die Varietäten unterschieden werden in solche,

1. welche aus reinem titansaurem Eisenoxydul bestehen,
2. welche isomorphe Mischungen von titansaurem Eisenoxydul und Eisenoxyd, und
3. welche isomorphe Mischungen von titansaurem Eisenoxydul mit titansaurer Magnesia darstellen.

Bereits RAMMELSBERG (11) hatte nachgewiesen, dass die Talkerde ein wesentlicher Bestandtheil aller Titaneisen sei, dass in einer Varietät von LAYTON's Farm in New-York ein Betrag von 14 %, dabei aber kein Eisenoxyd vorkäme.

Darstellung des Titans.

Das Titan ist zuerst von BERZELIUS dargestellt worden, und zwar durch Erhitzen von Fluortitankalium (16) mit Kalium; nachdem die Fluormetalle durch Wasser ausgezogen sind, bleibt das Metall als ein schwarzes Pulver zurück, welches beim Glühen an der Luft, beim Glühen im Sauerstoff oder mit Kupferoxyd unter Funkensprühen mit grossem Glanze zu Titansäureanhydrid verbrennt. WÖHLER (17) bereitete es im Platintiegel über der Spirituslampe in derselben Weise; die Reduction vollzog sich unter starkem Feuerschein. MERZ (17) erhitzte 2 Gewichtstheile Natrium mit einem Gemenge von 6 Thln. Fluortitankalium und drei Thln. Chlornatrium in einem Glaskolben im Wasserstoffstrom auf dem Sandbade; diese Masse schmolz er sodann mit Zinkpulver. Das so gestellte Titan zeigt das gleiche brillante Verbrennungsphänomen; bereits das kleinste, kaum sichtbare Stäubchen bildet in der Flamme äusserst glänzende, sternförmige Funken, wie das von WOEHLER und BERZELIUS gewonnene. Unter dem Mikroskop zeigt das dunkelgraue, bis schwarze, unkrystallinische Pulver Metallglanz. Die Anwendung von Zink bei der Bildung des metallischen Titans erscheint insofern anderen Darstellungsweisen gegenüber vortheilhafter, als von vornherein eine Beimengung von Titansäure und Stickstofftitan vermieden wird. Aus 50 Grm. Flurortitankalium werden 5 Grm. Titan erhalten [MERZ (24)].

Das Titan bildet sich auch neben Titansesquichlorür (s. d.) bei der Einwirkung von molekularem Silber oder Quecksilber auf Titantetrachlorid.

S. KERN erhielt das Titan, indem er Dämpfe von Titantetrachlorid durch eine mit Natrium beschickte Kugelröhre leitete. Das entstandene Gemisch von Titan und Chlornatrium wird mit Wasser behandelt und nach dem Waschen mit Aether über Schwefelsäure getrocknet (18).

NILSON und PETTERSON bereiten das metallische Titan durch Reduction von reinem Titantetrachlorid mit Natrium in einem geschlossenen Gefässe von Schmiedeeisen nach derselben Methode, welche sie zur Darstellung von Berylliummetall einführten (19).

Beim Erhitzen des Titans im Chlorstrome bildet sich sofort Titanchlorid; warme Chlorwasserstoffsäure, ebenso warme verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Titan sofort unter lebhafter Wasserstoffentwicklung. Heisse, concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure oxydiren das Titan sofort unter lebhaftem Ausstossen von Dämpfen von schwefliger Säure resp. Untersalpetersäure.

Am schnellsten wirkt 27 proc. Fluorwasserstoffsäure ein; diese löst unter Schäumen das Titan fast augenblicklich. Das Titan ist ein Wasser zersetzendes Metall; über 100° fängt es an, unter Wasserstoffentwicklung Wasser zu zersetzen.

Atomgewicht des Titans.

T. E. THORPE hat das Atomgewicht aus der Zusammensetzung des Titantetrachlorids, des Titantetrabromids und Titandioxyds gleich 48·0 berechnet (19a); diese Zahl verlangt auch MENDELEJEFF in seinem natürlichen System der Elemente (20). ROSE berechnete das Atomgewicht im Jahre 1829 aus dem Chlorid zu 48·13, aus dem Oxyd zu 49·58 (21), MOSANDER ermittelte es aus dem Dioxyd zu 47·04 (22) und PIERRE (23) im Jahre 1847 aus dem Chlorid zu 50·259.

In seinen Verbindungen ist das Titan zwei- und vierwerthig.

Specifische Wärme.

Die specifische resp. Atomwärme des Titans beträgt nach NILSON und PETTERSON (24)

Temperaturgrenzen	specifische Wärme	Atomwärme
100—0°	0·1125	5·40
211—0°	0·1288	6·18
301·5—0°	0·1485	7·13
440—0°	0·1620	7·77

H. FRITZ (28) giebt den beobachteten Werth für die specifische Wärme des Titans mit 0·1300 an.

Dichte des Titans.

Nach LOTHAR MEYER (29) beträgt die Dichte des Titans 3·7; diese Angabe, welche sich in einer Tabelle über die Dichte und Atomvolumina der Elemente befindet, ist jedoch mit einem Fragezeichen versehen.

H. FRITZ (28) bestimmte die Dichte zu 5·3; über die Festigkeit liegen nach FRITZ (l. c.) noch keine Versuche vor; berechnet ist der Werth derselben = 26.

WILSON hat das specifische Gewicht beobachtet = 5·300, berechnet = 5·173 (30).

W. PREYER bezeichnet in seinem »genetischen System der chemischen Elemente« pag. 91 provisorisch 3·7 als specifisches Gewicht des Titan.

K. B. HOFMANN (31) hat für dasselbe die Zahlen 3·4973 und 3·5888 erhalten, nach welcher sich das Atomvolumen des Titans auf 13·4 berechnen würde, was mit der Annahme von LOTHAR MEYER gut übereinstimmt.

Spectral-Analyse des Titans.

Das Titan hat nächst dem Eisen das linienreichste Spectrum (26 u. 27). THALÉN zählte 201 Linien von 6556 im Roth bis 4163 im Violett, LIVEING und DEWAR zwischen denselben 4 neue und CORNU 25 im Ultraviolett, zusammen 230 Linien. Im Roth liegen nur 2, im Orange 17, im Gelb 32, im Grün 70, im Blau 35, im Indigo 45 und im Violett 4 Linien. Von den Linien sind 118 als FRAUNHOFER'sche in der Sonnenatmosphäre erkannt und 32 von LIVEING und DEWAR künstlich umgekehrt worden.

Verbindungen des Titan mit Sauerstoff.

Von Oxyden des Titan sind bekannt

1. Titanmonoxyd, TiO,
2. Das Oxyd, Ti_2O_3,

3. blaues Oxyd, Ti_2O_5,
4. Titansäureanhydrid, TiO_2,
5. Titanperoxyd, TiO_3.

1. Titanoxydul, (Titanmonooxyd), TiO,

ist als solches nicht bekannt, seine Verbindungen entstehen nach ROSE (32) und v. d. PFORDTEN (33), wenn eine Lösung von Titandichlorid in Wasser und Alkohol von Reagentien gefällt wird, und zwar geben Ammoniak gelbes, ätzende, kohlensaure Alkalien und Schwefelammonium tiefschwarzes Titanhydroxydul, Natriumphosphat liefert Titanoxydulphosphat. Rhodankalium mit Aether (33) gewährt eine höchst charakteristische und empfindliche Reaction für diese Verbindungsstufe: Der Aether färbt sich dabei dunkelbraun.

2. Titansesquioxyd, Ti_2O_3.

FRIEDEL und GUÉRIN (34) haben dasselbe neben anderen Körpern erhalten bei der Einwirkung eines Gemenges von Wasserstoffgas und Titanchlorid auf Titansäure bei Rothgluth. So dargestellt, bildet es ein kupferrothes, metallglänzendes Pulver, welches unter dem Mikroskop wohlausgebildete hexagonale Formen zeigt. Es wird von kochender Salpetersäure nicht angegriffen, wohl aber von kochender Schwefelsäure unter Bildung von Titansäure. Es löst sich in Fluorwasserstoffsäure und in Königswasser bei mässig erhöhter Temperatur. Mit Aetzkali in der Wärme digerirt, entwickelt es Wasserstoff und Ammoniak; wird es an der Luft geglüht, so setzt es sich in TiO_2 um.

RAMMELSBERG fand, dass, wenn Titan in einer Atmosphäre von Wasserstoff in Salzsäure erhitzt wird (25), die Auflösung stets violett gefärbt erscheint und nach Bestimmungen mit Kaliumpermanganat das Sesquioxyd Ti_2O_3 enthält; eine Lösung von Kaliumtantalfluorid mit Salzsäure und Zink behandelt, färbt sich grün; sie enthält ebenfalls Ti_2O_3.

KOENIG u. V. D. PFORDTEN (36) bestätigen, dass die Sesquioxydstufe je nach ihrer Entstehungsweise in Lösung grüne oder violette Farbe besitzen kann; nach ihnen wird TiO_2, in Salzsäure oder in Schwefelsäure gelöst, durch Zink und Salzsäure unter allen Umständen zu Sesquioxyd reducirt.

Kali oder Ammoniak erzeugt in der Lösung von Titansesquichlorid dunkelbraune Niederschläge von Sesquioxydhydrat, welche aber sofort unter starker Entwicklung von Wasserstoff schwarz, blau und schliesslich weiss (TiO_2) werden.

Titansesquioxydsulfat. Nach GLATZEL scheiden sich aus einer Lösung von metallischem Titan in Schwefelsäure blätterartige Krystalle aus, welchen er die Formel $Ti_2S_3O_{12} + 8H_2O$ zuschreibt (37).

3. Ti_3O_5.

Dieses Oxyd erhielt DEVILLE (38) durch Erhitzen von Titansäure mit Salzsäure in einer reducirenden Atmosphäre als eine tiefblaue, krystallinische Verbindung.

FRIEDEL und GUÉRIN haben ein ähnliches, dunkelblaues krystallinisches Pulver gewonnen, indem sie ein Gemenge von Wasserstoff und Salzsäure über TiO_2 leiteten, welche in einem Porcellanrohr auf Cookesfeuer geglüht wurde (39).

Das blaue Oxyd zersetzt in Gegenwart starker Basen das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff und verwandelt sich dabei in TiO_2 (40).

Ti_7O_{12}. Diese Zusammensetzung soll nach V. D. PFORDTEN (41) einem Körper zukommen, der sich durch Glühen von TiO_2 mit Wasserstoff in einer Porcellan-

röhre im Chamotteofen oder im Platinrohr direkt auf den Verbrennungsofen sich als tief indigoblaues, fast schwarzes Pulver bildet. Dasselbe wird ausschliesslich von concentrirter Schwefelsäure unter bläulicher Färbung angegriffen und zwar nur in ganz minimalen Quantitäten; an der Luft erhitzt, oxydirt es sich unter Verglimmen äusserst leicht zu TiO_2. Ob dieser Körper mit dem von DEVILLE gefundenen Ti_3O_5 identisch ist, dürfte noch unentschieden sein.

4. TiO_2. Titansäureanhydrid, Titandioxyd.

Es kommt in der Natur trimorph vor, nämlich als Rutil in gelblichen oder röthlich braunen, glänzenden, mit dem Zinnstein isomorphen quadratischen Prismen, als Anatas in dunklen, häufig blauen, selten farblosen, spitzen, quadratischen Octaëdern und als Brookit in geblich braunen rhomischen Octaëdern oder Säulen. Ausserdem soll nach J. F. MAC CALEB (42) Titansäure in gewissen Bodenarten von ALBERMALE Co. Vrginia enthalten sein, so dass der in diesen Gegenden verbreitete blaue Quarz diesem Oxyde seine Farbe verdankt. Der Gehalt schwankt zwischen 0·33—5·42 ℥. Die Titansäure ist, je nachdem sie längere oder kürzere Zeit geglüht wird, von verschiedener Dichtigkeit. Aus ihren Lösungen gefällt und geglüht, hat sie das specifische Gewicht von 3·89—3·95. Durch fortgesetztes Glühen steigt sie bis 4·13 und endlich zu 4·25. Diese drei verschiedenen Dichtigkeiten zeigen Anatas, Brookit und Rutil. Die specifische Wärme resp. Molekularwärme der Titansäureanhydrid beträgt nach NILSON und PETTERSON (43)

Temperaturgrenzen	Specifische Wärme	Molecularwärme
100—0°	0·1785	14·25
211—0°	0·1791	14·29
301·5—0°	0·1843	14·70
440—0°	0·1919	15·30

Künstlich erhält man Titandioxyd als amorphes weisses Pulver beim Erhitzen seiner Hydrate; beim Glühen kann es nach REINH. E. WAGNER (44) je nach der Behandlung verschiedene Färbungen annehmen, gleich denen, welche am Rutil, Brookit und Anatas zu Tage treten. Es schmilzt erst im Knallgasgebläse und wird dabei blau oder schwarz. Es entsteht weiter beim Verbrennen von metallischem Titan; ferner nach KOENIG und v. D. PFORDTEN (45), wenn Titandisulfid mit trockener Kohlensäure oxydirt wird unter Abscheidung von vielem Schwefel. $TiS_2 + 2CO_2 = TiO_2 + 2CO + 2S$. In den krystallinischen Zustand geht das Titandioxyd bereits beim Glühen über, wie RAMMELSBERG (46) gezeigt hat. Nach HAUTEFEUILLE (47) krystallisirt amorphe Titansäure sehr leicht, wenn sie in trockener oder feuchter Luft mit Salzsäure oder Fluorwasserstoffgas erhitzt wird, und zwar lässt sie sich in allen drei Formen, in denen sie in der Narur auftritt, erhalten; bei geringster Hitze entsteht Anatas, bei stärkerer Brookit und in sehr hoher Temperatur Rutil. Eine zweite Methode von HAUTEFEUILLE (48), Krystalle von Titansäure zu erzeugen, besteht darin, dass das Chlorür oder Fluorür des Titan durch Wasserdampf zersetzt wird. — Modifikationen dieser Verfahren sind durch HAUTEFEUILLE (49), EBELMEN (50), ST. DEVILLE (51), ST. DEVILLE et CARON (52), SENARMONT (53) und anderer vorgenommen werden. — L. MICHEL (54) schmolz mehrere Stunden ein inniges Gemenge von 1 Thl. Titaneisen und 2·5 Thln. Pyrit bei ca. 1200° im Graphittiegel, worauf er in die Masse schöne, wohlausgebildete Krystalle von Rutil eingebettet fand. — Beim

Glühen der Würfel von Kohlenstoffstickstofftitan entstehen nach Wöhler (55) scheinbar abgerundete Würfel von TiO_2, welche unter dem Mikroskope als Aggregate diamantglänzender, theils farbloser theils nelkenbrauner Anataskrystalle sich ergaben.

Darstellung der Titansäure.

Das Titaneisen und Titansäureanhydrid (Rutil u. s. w.) dienen vorzüglich als Ausgangsmaterial für die Darstellung reiner Titansäure.

Im Wesentlichen können drei Methoden angeführt werden:

1. Man schmilzt das feingepulverte Mineral mit dem dreifachen Gewicht von kohlensaurem Kali im Platintigel zusammen; die Schmelze wird sodann in heisser, verdünnter Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, siedend filtrirt, das beim Erkalten krystallisirende Kalium-Titanfluorid aus möglichst geringer Menge heissen Wassers umkrystallisirt. Aus seiner Lösung fällt Ammoniak alles Titan als Ammonium-Titanat, welches nach dem Glühen Titansäureanhydrid liefext (56).

2. Das feingepulverte Mineral schmilzt man mit der 6 fachen Menge von saurem Kaliumsulfat; die Lösung der erkalteten und gepulverten Schmelze in Wasser wird mit Ammoniak gefällt und mit Schwefelammonium im Ueberschuss versetzt. Der schwarz gewordene Niederschlag wird von der Flüssigkeit getrennt, mehrmals mit destillirtem Wasser ausgewaschen und mit schwefliger Säure übergossen, bis er weiss ist. Die zurückbleibende Titansäure ist rein (57).

3. Der feingepulverte Rutil wird mit feinem Kohlenpulver innig gemengt (5 Thle. Rutil und 2 Thle. Kohlenpulver), mit Stärkekleister bis zur formbaren Masse versetzt, in Stangen geformt, getrocknet, erst im bedeckten Tiegel geglüht, sodann in ein böhmisches Glasrohr, das mit einer Vorlage verbunden ist, gebracht, darin zur Entfernung von Feuchtigkeit abermals geglüht und dann trocknes Chlorgas darüber geleitet. Das destillirende, bräunlich gelbe Titanchlorid wird zur Entfernung von Siliciumchlorid und Eisenchlorid darch wiederholte Destillation gereinigt (siehe unter $TiCl_4$) und dann in Wasser gegossen, die Lösung mit NH_3 gefällt, wie oben unter 2 angegeben war, von Eisen befreit und in Titansäure verwandelt (58).

Lucien Levy (59) und Dunnington (60) empfehlen die titanhaltige Substanz mit Kaliumbisulfat zu schmelzen, die Schmelze zunächst mit soviel Schwefelsäure, dass das Kali wieder als Bisulfat vorhanden ist, zu versetzen, die Lösung dann mit 0·5 $\frac{0}{0}$ Schwefelsäure zu vermischen und schliesslich sechs Stunden zur Abscheidung der Titansäure zu kochen.

Austen und Wilber (61) schlagen vor, die Erze mit Alkalinitrat und Alkalicarbonat zu schmelzen, in der üblichen Weise die Schmelze mit Wasser aufzunehmen und mit Salzsäure zu versetzen. Der zur Trockne eingedampfte Rückstand wird in salzsäurehaltigem Wasser digerirt und ohne zu filtriren auf 400 bis 500 Cbcm. verdünnt. Dann fügt man schweflige Säure und 50—60 Cbcm. Essigsäure hinzu und erhält durch Aufkochen einen flockigen, leicht filtrirbaren Niederschlag von TiO_2.

W. Hempel (62) verwendet zur Aufschliessung des Titaneisensteines Natriumsuperoxyd, indem er in einem Silbertiegel 1 Thl. fein gepulvertes Titaneisen mit 4 Thln. Natriumsuperoxyd schmilzt. Die Schmelze wird in heissem Wasser gelöst; der Niederschlag, welcher die gesammte TiO_2 enthält, wird mit concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel so lange erhitzt, bis die Schwefelsäure bis auf einen kleinen Theil verdampft ist, wodurch alle Titansäure in Lösung geht. Nach dem Erkalten wird die Lösung in kaltes Wasser gegossen, filtrirt, wenn

die Lösung nicht ganz klar ist und durch Sieden unter gleichzeitigem Einleiten von schwefliger Säure die Titansäure gefällt.

J. JONES (64) verwendet an Stelle von Flusssäure und concentrirter SO_4H_2 zum Aufschliessen von titanhaltigen Mineralien ein Gemisch von gleichen Theilen concentrirter SO_4H_2 und Wasser, mit welchem er das fein gepulverte Mineral in einer Druckflasche auf 200° erhitzt.

Hydrate der Titansäure.

1. Eigentliche (normale) Titansäure, α-Titansäure, Orthotitansäure oder Perhydroxytitansäure, $Ti(OH)_4$, entsteht durch Behandlung des Anhydrids mit concentrirter Schwefelsäure in der Hitze und Fällung der mit Wasser verdünnten Lösung durch Alkalien.

REINHARDT E. WAGNER (65) spritzt Wasser in kleinen Portionen in ganz reines Titanchlorid; das aus der Lösung gefällte Hydrat liefert nicht nur weisses, sondern auch je nach der Behandlung grünes, weiterhin braunes bis schwarzes Hydrat.

Der flockige Niederschlag ist in verdünnten Säuren leicht löslich.

2. Zweibasische Titansäure (Dihydroxytitansäure), $TiO_3H_2TiO(OH)_2$, bildet sich, wenn Orthotitansäure einige Zeit im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt wird, dadurch, dass letztere Wasser verliert.

3. Metatitansäure, Dititansäure, $Ti_2O_5H_2$. Wenn Orthotitansäure, in verdünnter Säure gelöst, gekocht wird, so fällt allmählich sämmtliche Titansäure in Form eines weissen, in verdünnten Säuren nicht mehr und nur in concentrirter Schwefelsäure langsam löslichen Pulvers nieder, welches weniger Wasserstoff als die Perhydroxysäure (66) und mindestens so wenig als die Dihydroxysäure enthält. Dieser Körper giebt bei längerem Verweilen über SO_4H_2 die Metatitansäure. Metatitansäure erhält man ferner, wenn man die Dihydroxytitansäure bei 100° trocknet (bei 300° bildet sich das Anhydrid).

Metatitansäure scheidet sich auch ab, wenn die Lösung der Schmelze von Titansäureanhydrid und saurem Kaliumsulfat verdünnt und gekocht wird.

Untersuchungen von MERZ (67) u. A. haben ergeben, dass Ortho- wie Metatitansäure sich in mehreren Verhältnissen mit Wasser verbinden können, dass aber die unter gleichen Umständen entstehenden Hydrate nicht gleiche Zusammensetzung haben; dass die Metatitansäure weit leichter Wasser abgiebt als die Orthosäure.

Eine gallertartige Modifikation von Titansäurehydrat erhielt KNOP (68) zufällig; eine solche bekam auch ROSE (69); nach V. D. PFORDTEN (70) kann man sie leicht darstellen, wenn man Titansäure mit Kaliumcarbonat schmilzt, die Schmelze mit Wasser wäscht und die Masse mit 36 % Salzsäure versetzt, ohne zu erwärmen. Nach längerem Stehen scheidet sich die Gallerte ab, welche weniger consistent ist als die Kieselsäuregallerte; beim Kochen setzt sie sich in Metatitansäure um.

Salze der Titansäure.

Titandioxyd-Sulfat.

Nach GLATZEL (37) entstanden aus Titansesquioxydsulfat (s. dort) und Salpetersäure unter stürmischer Entwicklung von Stickstoffdioxyd Krystalle von der Zusammensetzung $Ti_2S_2O_8 + 3H_2O$; werden diese in Wasser gelöst und eine berechnete Menge schwefelsaures Kali zugefügt, so krystallisiren unter der Luftpumpe kleine Krystalle von



$$K_2SO_4 + Ti_2S_2O_8 + 3H_2O.$$

Titansäuresulfat (67). Das weisse Pulver bildet sich aus einer schwefelsauren Lösung der Titansäure, TiO_2SO_3 (Merz).

Titansäurenitrat (67). Wird die Lösung von Orthotitansäure in Salpetersäure über gebranntem Kalk verdunstet, so entstehen glänzende Blättchen von $N_2O_{15}Ti_5 + 6H_2O$.

Titansäurephosphat (67).

Man erhält dasselbe, wenn Ortho-Titansäure in salzsaurer Lösung von phosphorsaurem Ammoniak gefällt wird. Der Niederschlag, bei 120° getrocknet, liefert eine kreide- bis porzellanartige Masse PO_5HTi.

Beim Schmelzen von Phosphorsalz mit Titansäure entstehen nach Knop (71) tafelförmige Krystalle von phosphorsaurer Titanerde, $3TiO_2 + P_2O_5$.

Nach Hautefeuille und Margottet (72) löst Phosphorsäuretrihydrat 2 % Titansäure auf; diese Lösung scheidet Octaëder ab, welche auf Zusatz von 0·02—0·03 % Alkali in messbarer Grösse erhalten werden können und die Zusammensetzung $P_2O_5 \cdot TiO_2$ besitzen.

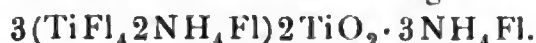
L. Ouvrard (73) stellt durch Auflösen von Titansäure in geschmolzenem Kaliummetaphosphat, je nachdem eine geringere oder eine grössere Menge Säure angewandt wird, entweder $P_2O_5 \cdot TiO_2$ in Würfel-Octaëdern oder $3P_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot K_2O$ in nahezu cubischen Krystallen dar. Aus Kaliumpyro- und Kaliumorthophosphat gewinnt man $P_2O_5 \cdot 2TiO_2 \cdot K_2O$ in grossen, anscheinend klinorhombischen Krystallen. — In ähnlicher Weise wird aus Natriummetaphosphat $3P_2O_5 \cdot 4TiO_2 \cdot Na_2O$ (Rhomboëder) und aus Pyro- und Orthophosphat $4P_2O_5 \cdot 3TiO_2 \cdot 6Na_2O$ (Prismen) erhalten.

Chloride der Titansäure.

1. $TiCl_3 \cdot OH$.
2. $TiCl_2(OH)_2$.
3. $TiCl(OH)_3$.

Für solche halten Koenig und von der Pfordten (74) farblose, feste Körper, welche sich bilden, wenn concentrirte Chlorwasserstoffsäure auf Titantetrachlorid einwirkt. Es sind Körper von mangelhaft ausgeprägten physikalischen Eigenschaften; sie zeigen keine Krystallisationsfähigkeit und über ihre Molekulargrösse kann nichts Bestimmtes gesagt werden.

Ammoniumfluortitanat. Setzt man zu einer warmen Lösung von normalem Ammoniumfluortitanat Ammoniak, so erhält man nach Piccini (75) seideglänzende lange Nadeln von der Zusammensetzung



$$3(TiFl_4 2NH_4Fl)2TiO_2 \cdot 3NH_4Fl.$$

Titansaures Kalium. Beim Schmelzen von Titansäure mit Kaliumcarbonat entsteht eine gelbliche, fasrige Masse, TiO_3K_2.

Wird diese durch Wasser zersetzt, so fällt ein neues, seiner Zusammensetzung nach noch nicht bekanntes Salz, das nach dem Glühen ein weisses Pulver hinterlässt, dessen Zusammensetzung der Formel $Ti_5O_{11}K_2$ nahekommt. Dieses, in concentrirter Salzsäure gelöst und mit Ammoniak versetzt, giebt eine an Titansäure noch reichere Verbindung, welche nach dem Glühen bei der Analyse Zahlen gab, die nahezu auf $Ti_{12}O_{25}K_2$ stimmten (76).

Titansaures Natrium. Durch Schmelzen von Titansäure mit Natriumcarbonat bildet sich TiO_3Na_2.

Durch Behandeln mit Wasser und Glühen des Rückstandes resultirt das Salz $Ti_4O_9Na_2$ und durch Fällung der salzsauren Lösung desselben durch Ammoniak wird das Salz $Ti_{20}O_{41}Na_2$ erhalten (76).

Titansaurer Kalk, TiO_3Ca, kommt in der Natur vor als Perowskit in gräulich schwarzen bis dunkel röthlich-braunen, regulären Krystallen und kann künstlich erhalten werden, wenn man ein inniges Gemisch von Calciumchlorid mit gleichen Gewichtstheilen Kieselsäure und Titansäure zur Rothgluth erhitzt und in den Tiegel entweder mit Dampf gesättigte Kohlensäure oder statt derselben einen Strom von Luft, mit Dampf und Salzsäure gemischt, einleitet (77, 84).

Calcium-Silicium-Titanat, $SiTiO_5Ca(CaSi_2O_5 + CaTi_2O_5)$, findet man in der Natur sehr verbreitet als Sphen (Titanit). HAUTEFEUILLE (77) stellt ihn dar durch Erhitzen von 3 Thln. Kieselsäure, 4 Thln. TiO_2 und geschmolzenem Chlorcalcium. Er krystallisirt aus der Lösung der Schmelze in kaltem, schwach angesäuertem Wasser. L. MICHEL (78) erhitzt ein Gemenge von 10 Thln. Titaneisen, 10 Thln. Schwefelcalcium, 8 Thln. Silicium, 2 Thln. Kohle fünf Stunden auf etwa 1200°; nach dem Erkalten der Schmelze finden sich in der Flussmasse neben schwarzem Granat wohlausgebildete Krystalle von Titanit.

Der Grelnowit, eine natürlich vorkommende manganhaltige Varietät des Titanits, wird künstlich erhalten, wenn man zu der obigen Mischung eine kleine Quantität Manganchlorür zusetzt.

Magnesiumtitanat. Wird eine Mischung von TiO_2 mit einer kleinen Quantität Chlorammonium und dem 10fachen Gewicht Chlormagnesium einige Augenblicke zur Weissglut erhitzt, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert, so krystallisiren hexagonale Tafeln der Formel TiO_2, $2MgO$.

Wenn eine Mischung von 2 Thln. TiO_2, 1 Thl. Talkerde, 10 Thln. Chlormagnesium 4 Stunden zur Rothgluth erhitzt wird, so bilden sich schön octaëdrische Krystalle von $Ti(OMg)_4$ [siehe auch WINKLER (79)].

Yttrium-Zirconium-Eisentitanat, findet sich natürlich in harten, schwarzen, rhombischen Säulen vom 4·8 spec. Gew. als Polymignit.

Eisentitanat, in rhomboëdrischen, schwarzen Krystallen ais Titaneisen in der Natur anzutreffen, kann dargestellt werden, wenn eine Mischung von 2 Thln. Titansäure, 5 Thln. Eisenchlorür und Chlornatrium in grossem Ueberschuss einige Stunden erhitzt wird. Man erhält purpurrothe Krystalle der Dichte 4·37 = $2FeO \cdot TiO_2$ (77, 80, 80a). L. BOURGEOIS erhält es durch Zusammenschmelzen von Eisenchlorür mit Titansäure. Das so dargestellte Eisentitanat stimmt auch hinsichtlich seiner magnetischen Eigenschaften mit dem natürlichen Titaneisen überein.

Mangantitanat entsteht beim Schmelzen von Manganfluorid und Titansäure; es ist aber noch nicht gelungen, das Salz von beigemengter TiO_2 zu trennen.

Titanwolframsaure Salze. Nach LECARME (81) verhält sich die Titansäure der Wolframsäure gegenüber genau wie die Kieselsäure und liefert entsprechende Derivate.

Zinktitanat, ZnO, $3TiO_2$. L. LÉVY (82) erhitzt 5 Grm. Zinkoxyd mit 30 Grm. Fluorzink im Kohlentiegel im PERROT'schen Ofen. Aus der violetten Schmelze, welche erst mit Wasser, dann mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird, bleiben schöne, stahlgraue, schwach violette Nadeln zurück von 4·92 spec. Gewicht. Durch Zusammenschmelzen von TiO_2 und Kaliumsulfat hat L. LÉVY (83) noch vier andere gut krystallisirende Titanate dargestellt, nämlich ZnO, TiO_2; $2ZnO$, TiO_2; $3ZnO$, TiO_2; $4ZnO$, $5TiO_2$.

Bariumtitanat. Beim Zusammenschmelzen von TiO_2 und Bariumcarbonat mit überschüssigem Bariumchlorid bei Hellrothgluth bildet sich nach BOURGEOIS

(84) ein sandiges, hellbraunes Krystallpulver (orthorhombisch) $2BaO, 3TiO_2$ von der Dichte 5·91.

Strontiumtitanat ist in analoger Weise zu erhalten als graues oder hellbraunes Krystallpulver, $2SrO, 3TiO_2$ von der Dichte 5·1 (84).

Organische Verbindungen der Titansäure, vergl. Bd. I, pag. 8.

Thymoltitanat (87). Wenn man 1 Mol. Titanchlorid auf 4 Mol. Thymol, welches in einer Mischung von Petroläther und Benzin gelöst ist, reagiren lässt, so bilden sich schöne, warzenförmig gruppirte Krystalle, welche an der Luft sehr zerfliesslich sind, $TiO_4(C_{10}H_{13})_4$. Bei analoger Darstellungsweise wurden noch erhalten (87):

α-Naphtoltitanat als amorphe braune Substanz $TiO_4(C_{10}H_7)_4$.

β-Naphtol-Titanat, amorph und von brauner Farbe.

Salicylsäure-Titanat, als ponceau-rother, krystallinischer Körper, $TiO_4(C_6H_4CO)_2$.

Salicylsäure-Titanat und Ammoniak, ein chromgelbes Pulver, $TiO(C_6H_4CO)_2 + 2NH_3$.

Pikrinsäuretitanat-Titanchlorid, $2TiCl_4 + TiO_4[C_6H_2(NO_2)_3]_4$, entsteht durch Mischung von Titanchlorid und trockner Pikrinsäure in ziegelrothen warzenförmigen Krystallen; an der Luft verändert es sich plötzlich, es treten Salzsäuredämpfe auf, daneben bildet sich Titansäure und

Pikrinsäure-Titanat, $TiO_4[C_6H_2(NO_2)_3]_4$, erscheint als schwarze Masse,

Metacresol-Titanat, sehr leicht in Benzin löslich; verändert sich schnell an der Luft. $TiO_4(C_7H_7)_4$.

Paracresol-Titanat, kleine, rothe Krystalle, $TiO_4(C_7H_7)_4$.

Titankaliumferrocyanid, amorphe Fällung, erhalten durch Fällung von Titansäure durch Ferrocyankalium von der Formel $K_2(TiO)_3 2FeCy_6 + 23H_2OK_2(TiO)_{11} \cdot 6FeCy_6 + 110H_2O$ [Atterberg, Wyrouboff (88)].

Reactionen der Titansäure und ihrer Salze.

Die Erkennung der Titansäure durch das Löthrohr erfolgt mit Sicherheit nur dann, wenn dieselbe nicht mit solchen Basen in Verbindung ist, die die Schmelzflüsse verderben [Rose (89)].

Phosphorsalz giebt in der inneren Flamme nach der Abkühlung eine blaue bis violette Färbung; letztere gelingt auf der Kohle besser als in der Oese des Platindrahtes [Rose, l. c.].

Borax liefert mit Titansäure in der äusseren Flamme ein farbloses Glas, durch die innere Flamme wird es gelb und nach dem Erkalten violett, bei grösseren Mengen Titansäure dunkelschwarz. Rose l. c. und W. A. Ross (90).

Mit Soda auf der Kohle geschmolzen, löst sich die Titansäure unter Brausen zu einem gelben Glase auf; letztere wird dabei nicht reducirt (Rose, l. c). Wird Titansäure in der Oese eines Platindrahtes in einer kleinen Menge Soda aufgelöst und in die ein wenig leuchtend gemachten inneren Flamme eines Bunsenbrenners bis zur völligen Verflüchtigung des Natriums gehalten, so entsteht nach Luedeking (91) die charakteristische kupferrothe Verbindung $3Ti_3N_2 + TiCy_2$.

Morphin in schwefelsaurer Lösung bewirkt mit einigen Stäubchen Titansäure eine Carmoisin-Färbung [L. Lévy (92)].

Curcumapapier wird durch Titansäure ähnlich wie Borsäure braun bis orange gefärbt [Bogardus (93)].

Titansäure aus ihrer Auflösung durch ein Alkali gefällt, bildet zusammenhängende Klumpen von weisser Farbe; werden diese geglüht, so zeigen sie beim Glühen eine Lichterscheinung, bekommen einen starken Glanz und eine bräunliche Farbe; die Lichterscheinung ist am lebhaftesten, wenn die Fällung nur mit kaltem Wasser behandelt und ohne Anwendung von Wärme getrocknet worden ist.

Während des Erhitzens ist die Titansäure immer citronengelb, nach dem Erkalten nimmt sie dieselbe Farbe an, die sie vor dem Erhitzen hatte (94).

Wasserstoffsuperoxyd färbt sowohl die gefällte Titansäure als ihre Lösungen gelb bis rothgelb. Diese Reaction tritt nur dann ein, wenn in der Lösung keine Metallsalze sind, welche durch Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls ihre Farbe verändern [SCHOENN (64), RICHARZ (64a)].

Unterschweflige Säure schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung von Titansäure zugefügt, bewirkt eine intensiv rothe Färbung, die bald gelb wird und dann verblasst [FRESENIUS (95)].

Gerbsäure giebt eine sehr empfindliche Reaction. Selbst die verdünntesten Titansäurelösungen, die mit Gerbsäure keinen Niederschlag mehr geben, färben sich damit noch intensiv orangefarben [MERZ (96)].

Abgesehen von dieser verhinderu nichtflüchtige organische Säuren, wie z. B. Weinsäure, die Fällung der Titansäure aus ihrer Lösung in HCl oder SO_4H_2 durch Alkalien gänzlich [ROSE (97)]. Kleinere Mengen titansaurer Alkalien werden von heisser concentrirter HCl, die ein gleiches Volumen Wasser zugesetzt erhielt, ganz klar gelöst, während bei grösserer Menge Metatitansäure sich abscheidet [MERZ (96)].

Die Titansäure in der Technik.

In der Technik findet die Titansäure bei der Thonwaarenfabrikation für farbige Glasuren Verwendung (98). Ferner wird sie zur Herstellung eines gelblichen sogen. Elfenbeinporzellans empfohlen (99).

Nach J. BARNES (100) kann die Titansäure auch als Beize bei der Färbung von Stoffen gebraucht werden. Früher wurden auch verschiedene Derivate der Titansäure, so das durch Fällen von Titansäure mit Blutlaugensalz entstandene Titaneisencyanür als Ersatz der grünen Farben in Malerei und Tapetendruck angewandt (101).

H. SEGER (102) schreibt der Titansäure eine Einwirkung auf die Schmelzbarkeit feuerfester Thone zu.

Der Einfluss, den die Titansäure in Eisenerzen auf die Verhüttung in Hochöfen, sowie auf die fertigen Fabrikate, wie Stahl und dergl. ausübt, ist in einer Reihe von Arbeiten von ROSSI (103), von RILEY (104), R. MUSHET (105), BURKART (106) und anderen untersucht worden.

5. Titanperoxyd, TiO_3.

SCHOEN und HEPPE (94) zeigten im Jahre 1870, dass bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf eine schwefelsaure Lösung von Titansäure eine gelbe bis rothgelbe Färbung entsteht und dass der Körper, der daraus ausgeschieden werden kann, ein gelbes Pulver ist; PICCINI (108a) und WELLER (109) haben im Jahre 1883 das Studium über diesen Körper wieder aufgenommen und die verschiedensten Formeln für denselben aufgestellt, so Ti_5O_{11}, Ti_4O_9, Ti_3O_7, Ti_2O_5. PICCINI ist schliesslich zu der Formel TiO_3, $nTiO_2$ gelangt, wobei n = 1, 2, 3 oder 4 sein kann.

Classen, Messinger und Bongartz (109a) haben diesen Körper ebenfalls zum Gegenstand eingehender Untersuchungen gemacht, aber bei der Unbeständigkeit der Verbindung selbst sowie ihrer Salze die wirkliche Natur nicht zu ergründen vermocht.

Die Analysen derselben nach Classen kommen der Formel $TiO_3 + 3H_2O$ oder $Ti(OH)_6$, TiO_2 am nächsten.

Der Grund für die Unbeständigkeit der gelben Verbindung und also auch der Ungenauigkeit der Analyse liegt nach L. Lévy (107) in dem Umstande, dass die Einwirkung des Superoxydes auf TiO_2 nicht unmittelbar stattfindet, so dass das entstandene Produkt eine Mischung von TiO_3 und TiO_2 ist. Das Verfahren, welches nun Lévy einschlägt, um zu einem einheitlichen Körper zu gelangen, beruht darauf, dass zunächst die Zeitdauer der Reaction des Wasserstoffsuperoxydes auf TiO_2 bestimmt wird, sodann hat man abgewogene Quantitäten TiO_2 mit variabeln Mengen H_2O_2 zusammen zu prüfen, und man wird nach der festgesetzten Zeit erkennen, welche Lösungen noch H_2O_2 enthalten und welche nicht. Der Vergleich der Verhältnisse dieser Mischungen hat Lévy zu der Formel TiO_3 geführt.

An dieser Stelle seien noch einige Verbindungen erwähnt, welche der Pertitansäure entsprechen und von Piccini beschrieben worden sind (108).

Ammoniumfluoroxypertitanat. Wenn eine schwefelsaure Titanlösung mit soviel Wasserstoffsuperoxyd versetzt wird, dass TiO_2, H_2O_2 sich bildet und mit Ammoniak neutralisirt wird, so krystallisirt bei Zusatz von Fluorammonium ein Körper in octaëdrischen Formen aus, dem die Formel $TiO_2Fl_2 \cdot 3NH_4Fl$ zukommt; er ist isomorph mit der von Marignac studirten Verbindung $ZrFl_4 \cdot 3NH_4Fl$ und krystallisirt zusammen mit dieser zu einer Doppelverbindung.

Normales Ammoniumfluoroxypertitanat. Wird TiO_2Fl_2, $2KFl$ mit Ammoniak abgesättigt und im Vacuum verdunstet, so bildet sich $TiO_2Fl_2 \cdot 2NH_4Fl$.

Kaliumfluoroxypertitanat. Eine Lösung von Ammoniumfluoroxypertitanat giebt mit Kaliumfluorid die Verbindung TiO_2Fl_2, $2KFl$.

Bariumfluoroxypertitanat. Octaëdrisches Fluoroxytitanammonium mit einem löslichen Bariumsalz versetzt, giebt einen in Säuren leicht löslichen, gelblichen Niederschlag von der Formel $TiO_2Fl_2 \cdot 2BaFl_2$.

Fluoroxypertitansäure, $TiO_2Fl_2 \cdot 2HFl$, ist zu erhalten, wenn $TiO_2Fl_2 \cdot BaFl_2$ vorsichtig durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird. Aus ersterem wird durch kohlensaure Alkalien unter Aufbrausen Titanperoxyd gefällt; mit Kali abgesättigt, entsteht $TiO_2Fl_2 \cdot 2KFl$, mit Ammoniak ($TiO_2Fl_2 \cdot 2NH_4Fl$). Durch Hinzufügen von Ammoniumfluorid zu der mit Ammoniak übersättigten Lösung von $TiO_2Fl_2 2HFl$ krystallisirt octaëdrisches TiO_2Fl_2, $3NH_4Fl$.

Verbindungen des Titans mit Schwefel.

Von den Sulfiden am beständigsten ist das Monosulfid; bei gewöhnlicher Temperatur werden die Sulfide nicht, aber leicht beim Glühen an der Luft oxydirt.

1. Titanmonosulfid, TiS, erhielt von der Pfordten (109) durch Reductio von TiS_2 in einem Strom trocknen und sauerstofffreien Wasserstoffs bei Platinrothgluth; es ist ein in Alkalien unlösliches, schwarzes Pulver. Thorpe (110) bekam es durch Glühen des Sesquisulfides in einem Strome von trocknem Schwefelwasserstoffgas, welches von Sauerstoff befreit war.

2. Titandisulfid, TiS_2, dargestellt von EBELMEN (111) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Titantetrachloriddampf bei höherer Temperatur; bei langsamem Verlauf der Reaction erhält man es in kleinen Krystallen, sonst bildet es ein gelbes Pulver. THORPE (110) erlangte es aus feuchtem Schwefelkohlenstoff und Titansäure.

3. Titansesquisulfid, Ti_2S_3. Bei einer in einem Glasrohr erreichbaren Hitze wird TiS_2 im Wasserstoffstrome zu Ti_2S_3 umgebildet; letzteres ist ein schwarzgrünes Pulver.

Verbindungen des Titans mit Stickstoff.

Das Titan hat eine so grosse Verwandtschaft zum Stickstoff, dass, wenn bei der Bereitung des ersteren nicht sorgfältig die atmosphärische Luft abgeschlossen wird, dasselbe nach WÖHLER und DEVILLE stets kupferfarbene Blättchen von Stickstofftitan enthält. In hoher Temperatur verbindet es sich unmittelbar mit dem freien atmosphärischen Stickstoft (112).

Stickstofftitan, TiN oder Ti_2N_2. Es bildet sich nach FRIEDEL und GUÉRIN (113), wenn Titansäure oder besser Titansesquioxyd einige Stunden in trocknem Ammoniakgas zur hellen Rothgluth erhitzt wird, als messinggelbes Pulver, welches mit Kalilauge Ammoniak entwickelt und an der Luft erhitzt TiO_2 hinterlässt. Erhitzt man Ti_3N_4 im Wasserstoffstrom zur Dunkelrothgluth, so bildet sich ebenfalls TiN.

Stickstofftitan, TiN_2. Von WÖHLER erhalten (88) als dunkelviolettblaues Pulver durch starkes Glühen von Titansäure in Ammoniakgas.

Stickstofftitan, Ti_3N_4. Kupferfarben, metallglänzend; lagert sich auf dem Glas ab, wenn der Dampf von Titanchlorid mit Salmiakdampf durch ein glühendes Rohr geleitet wird.

Stickstofftitan, Ti_5N_6. Wird Ti_3N_4 in Wasserstoftgas geglüht wird, so erscheint Ti_5N_6 als ein goldfarbener, metallglänzender Körper.

Stickstoffcyantitan, Ti_5CN_4 (112), sind die schönen kupferfarbenen Würfel, deren Bildung in den Hochöfen so häufig beobachtet wird, wenn Titaneisenhaltige Erze verschmolzen werden, und welche auch in der Natur in den Gestellsteinmassen anzutreffen sind. Künstlich ist diese Verbindung erhältlich, wenn Titansäure gemengt mit Kohle in einem Strom von Stickgas oder in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel in einem Ofenfeuer bis zur heftigsten Weissgluth erhitzt wird, ein Körper, der früher für metallisches Titan gehalten wurde.

Werden die Würfel in trocknem Chlorgas erhitzt, so erscheinen kleine schmelzbare Krystalle von Titanchlorid-Cyanchlorid.

Bei der Einwirkung von Fluorgas auf Stickstoftitan erfolgt in der Kälte keine Reaction, eine sehr heftige aber beim Erwärmen, unter Bildung von schweren, weissen, sehr intensiven Dämpfen (114) nach MOISSAN.

Verbindungen des Titans mit Chlor, Brom, Jod und Fluor.*)

I. Titan und Chlor.

1. Titanchlorid (Titantetrachlorür), $TiCl_4$. Bildet sich, wenn man den Dampf von Chlorkohlenstoff über kleine Stücke Rutil leitet, welche in einer Glas-

*) 1) Compt. rend. 104, pag. 111—113. 1a) Journ. f. prakt. Chem. 99, pag. 176. 2) Referate d. Ber. d. D. chem. Ges. 6, pag. 34. 3) dieselben 8, pag. 344. 4) Ann. Chem. u. Pharm. 237, pag. 202. 5) Ber. d. D. chem. Ges. 21, pag. 960. 6) Transactions 1880, pag. 329. 7) THOMSEN, Thermochem. Untersuchungen, Bd. 3, pag. 196, Leipzig 1883.

röhre zur Rothgluth erhitzt werden; es entsteht zunächst ein gelber Körper, der in der Kälte krystallisirt und das Oxychlorür von FRIEDEL und GUÉRIN zu sein scheint [DEMARÇAY (1)]. Eine andere Bildungsweise ist die, dass metallisches Titan im trocknen Chlorwasserstoffstrom erhitzt wird, wobei Erglühen der Masse eintritt [MERZ (1a)].

Chlorbor greift Titansäure an, sodass ebenfalls Titanchlorid erhalten wird [TROOST und HAUTEFEUILLE (2)].

Titanchlorid ist nach FRIEDEL darzustellen (3), wenn Titansäure bei Weissgluth in einem Chlorstrom erhitzt wird. Auf diese Weise wird es auch im Grossen angefertigt; ein inniges Gemenge von Rutil und Kohle wird im Chlorgasstrome heftig geglüht und das Destillat in einer abgekühlten Vorlage aufgefangen. Durch Schütteln mit Quecksilber und Destillation wird es von absorbirtem Chlorgas befreit. Das rohe Präparat hat stets eine gelbliche Färbung, welche von Chlor, Eisenchlorid, von Zersetzungsprodukten des Titanchlorids, auch, wie VON DER PFORDTEN (4) nachgewiesen hat, von Vanadinoxychlorid herrühren kann.

Um diese Körper zu entfernen, destillirt WAGNER (5) zweimal langsam über Natriumamalgam; um auch ganz geringe Mengen sonst noch möglicher Verunreinigungen von Silicium und Zirconiumchlorid zu beseitigen, unterwirft er sie stets mindestens einer dreimaligen fractionirten Destillation. Die letzte mittlere Fraction enthält dann auch keine Zersetzungsprodukte mehr. So bildet sie eine völlig farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, deren Siedepunkt THORPE unter 753·28 Millim. Luftdruck bei 136·35 bestimmt hat (6). Ihr spec. Gew. beträgt 1·76. Die Dampfdichte beträgt 95 ($H = 1$) entsprechend der Molekularformel $TiCl_4 = 189{\cdot}4$, nach THORPE 191·84, das spec. Vol. beträgt 126·03. Die Lösungswärme ist für 1 Mol. $TiCl_4$ in einer Lösung von 1600 Mol. Wasser $= 57870$ Cal. (7) gefunden worden. Der Schmelzpunkt des in einer Kältemischung zur Erstarrung gebrachten Titanchlorids beträgt nach EMIL HAASE (7a) $= -25{\cdot}0°$.

Das Titanchlorid zieht allmählich Feuchtigkeit an und erstarrt zu einem krystallinischen Chlorid, welches sich in einer grösseren Menge Wasser löst; aus der Lösung hat DEMOLY (8) durch angemessenes Abdampfen eine krystallinische,

---

7a) Ber. d. D. chem. Ges. 26, pag. 1053. 8) Compt. rend. 1849, pag. 325. 9) POGG. Ann. 16, pag. 57. 10) POGG. Ann. 42, pag. 527. 11) Dieselben 132, pag. 455. 12) Ber. d. D. chem. Ges. 1878, pag. 2011. 13) Compt. rend. 85, pag. 288. 14) Ber. d. D. chem. Ges., Ref., 7, pag. 1645. 15) Ber. d. Berl. Akad. 1865, pag. 154. 16) Journ. f. prakt. Chem. 99, pag. 174. 17) POGG. Ann. 73, pag. 227. 18) Bull. soc. chim. 33, pag. 403—405. 19) POGG. Ann. 118, pag. 476. 20) Ann. Chem. u. Pharm. 126, pag. 47. 21) Ber. d. D. chem. Ges., Bd. 6, pag. 822. 22) Dieselben, Bd. 8, pag. 189; 9, pag. 74. 23) Dieselben, Bd. 3, pag. 680. 23a) Ber. d. D. chem. Ges. 8, pag. 75. 23b) Bull. soc. chim. 33, pag. 403—405. 23c) Dieselben 34, pag. 601—602. 24) Chem. News 51, pag. 260—261; (21) Mai, London, Chem. Soc. 24a) Ann. de chim. et phys. (3) 20, pag. 385. 25) Ann. Chim. et Phys. (5) 8, pag. 24 ff. 26) Dieselben (6) 25, pag. 478. 27) Ann. d. Chem. u. Pharm. 231, pag. 201 ff. 28) Ber. d. D. chem. Ges., Bd. 8, pag. 1592; Ann. d. chim. et phys., Sér. 5, Bd. 8, pag. 29. 29) Proc. Roy. Soc. 8, pag. 42; POGG. Ann. 97, pag. 510; Chem. Centralblatt 1856, pag. 290 u. 296. 29a) Ber. d. D. chem. Ges., Bd. 16, pag. 3018. 30) Bull. soc. chim. 7, pag. 202. 31) POGG. Ann. 120, pag. 291. 31a) Ber. d. D. chem. Ges. 9, pag. 1831. 32) Ann. d. Chim. et Phys. (4) 4, pag. 141. 33) GEUTHER, Lehrbuch d. anorg. Chemie. 34) Compt. rend. 59, pag. 189. 35) POGG. Ann. 120, pag. 291. 36) Ber. d. D. chem. Ges., Ref. 16, pag. 3060; Ref. 18, pag. 257. 37) Compt. rend. 97, pag. 1064. 38) Compt. rend. 57, pag. 151. 39) Ann. d. chim. et phys. (6), Bd. 25, pag. 449—452

die Feuchtigkeit stark anziehende Verbindung, $TiCl_4 + 5H_2O$, erhalten, welche im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure getrocknet in $TiCl_4 + 2H_2O$ übergeht.

In viel Wasser löst sich das Tetrachlorid klar auf, beim Kochen der stark verdünnten Lösung aber scheidet sich Titansäure ab. Titanchlorid absorbirt Ammoniak unter Bildung eines braunrothen Körpers, des

Titanchloridammoniak, $TiCl_4(NH_3)_4$, welches an der Luft sich sehr schnell zersetzt und beim Erhitzen in $TiCl_4$, NH_4Cl und Ti_3N_4 zerfällt [Rose (9)].

Durch Einspritzen von $TiCl_4$ in Wasser lässt sich keine klare Lösung erzielen (5), fügt man aber Wasser in kleinen Portionen zu Titanchlorid, indem man stets umschüttelt, so erhält man unter Entweichen von Salzsäure und Titanchlorid zuerst feste Zersetzungsprodukte, dann eine grünlich gelbe, sehr zähe, endlich eine farblose, völlig klare Flüssigkeit, die das Verhalten normaler Titansäure zeigt.

Titan-Phosphorwasserstoff-Chlorid, $3TiCl_4$, $2PH_4Cl$. Titanchlorid mit Phosphorwasserstoff behandelt, giebt ein braunes Pulver, das citronengelb sublimirt [Rose (10)].

Titan-Cyanwasserstoff-Chlorid, $TiCl_4$, 2CNH, wird durch citronengelbe, klare, glänzende, rhombische Krystalle repräsentirt, welche unter 100° sublimiren und an der Luft schwach rauchen; bilden sich, wenn der Dampf von wasserfreier Blausäure zu abgekühltem Titanchlorid geleitet wird.

Titan-Cyan-Chlorid, $TiCl_4CNCl$ (siehe auch unter Stickstoffcyantitan), wird in citronengelben, klaren, rhombischen Krystallen erhalten, wenn gasförmiges Cyanchlorid zu Titanchlorid tritt [Wöhler (17)].

Titan-Schwefel-Chlorid, $2TiCl_4$, SCl_4 [Weber (11)]. Durch Zuführen von trocknem Chlorgas zu einem Gemisch von Titanchlorid und Schwefelchlorid entsteht ein schwefelgelbes, sehr zerfliessliches Pulver von obiger Zusammensetzung.

Schwefeltitanoxychlorid, $TiOCl_3 \cdot SO_2Cl$, durch Einwirkung von Sulfurylhydroxylchlorid auf Titanchlorid in der berechneten Menge als amorphes gelbes Pulver gewonnen [Clausnitzer (12)].

Titanphosphoroxychlorid, $TiCl_4$, $POCl_3$, farblose, leicht schmelzbare

---

u. 457—458. 40) Compt. rend. 110, pag. 1368—1370. 41) Chem. News 1887, Bd. 55, pag. 156 bis 158. 42) Ann. d. Chem. 113, pag. 249. 43) Chem. Ztg. 1891, pag. 707. 43a) Wagner, Jahresber. f. chem. Technologie 1863, pag. 170; daselbst 1867, pag. 289. 45) Ber. d. D. chem. Ges., Bd. 15, pag. 2594. 46) Jahresber. d. chem. Technologie f. 1891. 47) Ber. d. chem. Ges., Bd. 21, pag. 370. 48) Corresp. Acc. d Paris, Ber. d. chem. Ges. 8, pag. 344. 48a) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, pag. 302; Jahresber. f. chem. Technologie 1887, pag. 248. 48b) Dingler, Polyt. Journ. 279, pag. 163. 49) Chem. Ztg. 8, pag. 483. 50) Chem. News 42, pag. 299. 51) Ann. d. Chem. u. Pharm. 113, pag. 127. 52) Chem. News 59, pag. 27; Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, pag. 71. 52a) Jahresber. d. chem. Technologie 1888, pag. 187. 53) Compt. rend. 59, pag. 301. 54) Americ. Chem. Journ. 7, pag. 283—295. 55) Chem. News 52, pag. 55—57 u. 68—70. 56) Journ. f. prakt. Chem. 99, pag. 161. 57) Rose, Handb. d. analyt. Chem. 1867, pag. 166 u. 142. 58) Proc. Roy. Soc. 12, pag. 35; Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 26, pag. 242. 59) Ann. d. Chem. u. Pharm. 5, pag. 251. 60) Rose, Handbuch d. analyt. Chem., pag. 142. 61) Ber. d. D. chem. Ges. 23, pag. 458. 62) Compt. rend. 100, pag. 740—742. 63) Compt. rend. 99, pag. 1022—1024; 99, pag. 1069—1071. 64) Ber. d. D. chem. Ges. 4, pag. 874. 64a) Index to the Literature of Titanium 1783—1876; Annals of the New-York Academy of Sciences, Vol. I, No. 2 and 3. 1877.

Krystalle, welche nach dem Eintropfen von Phosphoroxychlorid in Titanchlorid erhalten werden [Weber (11) und Wehrlin und Giraud (13)].

Titanoxychlorid, TiOCl oder $Ti_2O_2Cl_2$. Es entsteht nach Friedel und Guérin (14) neben Titantrichlorid und Titansesquioxyd (siehe dort); die Körper müssen mechanisch von einander getrennt werden; es setzt sich in braun-gelben Blättchen in der Röhre ab; mit Ammoniak behandelt giebt es Titansäure und Wasserstoff. — Ueberschüssiges Kaliumbichromat fällt aus einer Lösung von Titanoxychlorid schön gelbe Flocken, die jedoch bald pulverförmig werden, in Säuren leicht löslich sind und beim Waschen sich sehr leicht zersetzen (16).

Es bildet sich gleichzeitig bei der Darstellung des Titandichlorür, von dem es dadurch zu scheiden ist, dass $TiCl_2$ leicht in Wasser löslich ist, TiOCl aber nicht (25). Das Titanoxychlorid hält sich ziemlich lange an der Luft, schliesslich setzt es sich aber unter Weisswerden in TiO_2 um. An der Luft erhitzt, verbrennt es, dabei treten Dämpfe von $TiCl_4$ auf und TiO_2 bleibt zurück.

Titan-Selenoxychlorid, $TiCl_4 \cdot 2SeOCl$ [Weber (15)]; scheidet sich als gelbes Pulver beim Hinzufügen von Selenoxychlorid zu Titanchlorid unter Wärmeentwicklung aus.

Titanphosphorchlorid, $TiCl_4$, PCl_5, bildet sich, wenn auf ein Gemisch von Titanchlorid und Phosphorchlür (PCl_3) trocknes Chlor einwirkt, als gelbgefärbte Masse (11).

Titanphosphortrichlorid, $TiCl_4$, PCl_3. Ist beim Vermischen der genannten Chloride in kleinen, gelben, bei 85·5° schmelzenden Krystallen von Armand Bertrand erhalten worden (18).

Titan-Nitrosylchlorid, $TiCl_4 \cdot 2NOCl$. Durch Einwirkung der Dämpfe von Königswasser auf Titanchlorid erfolgt Entstehung tief citronengelber, prächtig irisirender Krystallaggregate. Weber (19), Hampe (20) sättigen, um eine Verbindung $4NOCl$, $3TiCl_4$ zu erlangen, Titanchlorid mit Untersalpetersäure.

Organische Verbindungen des Titanchlorides.

Demarçay (21) hat eine grosse Reihe von Verbindungen des Titanchlorides mit Aethern dargestellt, den Essigsäure-, Buttersäure-, Valeriansäure-, Cyansäure-, Benzoësäure-, Oxalsäure-, Bernsteinsäure-Aethyläther, den Essigsäure- und Valeriansäure-Amyläther und den Benzoësäure-Methyläther. Nach ihm gehören die Verbindungen mit den Aethern der einbasischen Säuren drei Reihen an (E-Aether).



$$(TiCl_4)_2E;\ TiCl_4,\ E;\ TiCl_4,\ E_2.$$

Für die Aether der zweibasischen Säuren existiren ebenfalls dieselben drei Reihen.

Man erhält die Körper der ersten Reihen, indem man den Aether tropfenweise zu der berechneten Menge Titanchlorid hinzusetzt; zur Darstellung der zwei anderen Reihen löst man die ersten in der berechneten Menge Aether auf.

Alle diese Körper sind fest, krystallinisch und von gelber Farbe.

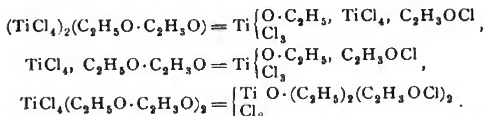
Titanchlorid-Aethyläther, $TiCl_4(C_2H_5O)_2$, erhält man nach Bedson und Benson (22) und Friedel und Crafts (23) beim Digeriren von wasserfreiem Aether mit Titanchlorid aus der bei 160—180° siedenden Fraction als eine bei 45° schmelzende, krystallinische Masse; aus der bei 186—180° siedenden Fraction ist der



Titansäureäthyläther des Trichlorhydrins, $TiCl_3 \cdot C_2H_5O$, $Ti\begin{cases}O \cdot C_2H_5\\ Cl_3\end{cases}$,

zu bekommen (22 und 23); eine krystallinische, bei 76—78° schmelzende Verbindung. Das Titantrichlorhydrin verbindet sich direkt mit Säurechloriden und Titanchlorid; DEMARÇAY (21) betrachtet diese Körper als Verbindungen der Chlorhydrine oder Titansäureäther mit Säurechloriden.

Diesen durch Aethylacetat erhaltenen Substanzen giebt er folgende Constitution.



$$(TiCl_4)_2(C_2H_5O\cdot C_2H_3O) = Ti\begin{cases} O\cdot C_2H_5,\ TiCl_4,\ C_2H_3OCl \\ Cl_3 \end{cases},$$

$$TiCl_4,\ C_2H_5O\cdot C_2H_3O = Ti\begin{cases} O\cdot C_2H_5,\ C_2H_3OCl \\ Cl_3 \end{cases},$$

$$TiCl_4(C_2H_5O\cdot C_2H_3O)_2 = \begin{cases} Ti\ O\cdot(C_2H_5)_2(C_2H_3OCl)_2 \\ Cl_2 \end{cases}.$$

Die Sulfide und Sulfhydrate der Alkoholradikale verhalten sich gegen Titanchlorid genau so wie der Aethyläther.

Titantrichlorhydrin-Chlorhydrat, $TiCl_3(OC_2H_5)HCl$, entsteht nach DEMARÇAY (23a), wenn man langsam 1 Mol. $TiCl_4$ mit 4 Mol. absolutem Alkohol vermischt und im luftverdünnten Raume auf 80—100° erhitzt, als weisse Masse. Aus der heissen Lösung in Alkohol scheiden sich beim Erkalten schöne Krystalle aus.

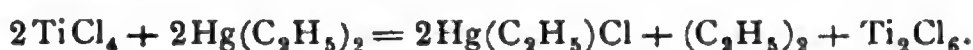
Acetylchlorid-Titanchlorid, $C_2H_3OCl + TiCl_4$. Die beiden Chloride gemischt, geben nach ARMAND BERTRAND (23b) eine gelbe, in Acetylchlorid und Schwefelkohlenstoff lösliche, dem Jodoform ähnliche Fällung; aus der Mutterlauge lässt sich der Körper von obiger Zusammensetzung in wohlausgebildeten gelben, durchsichtigen Octaëdern auskrystallisiren, welche bei 25—30° schmelzen, an der Luft rauchen, in trockner Luft sich halten.

Benzoylchlorid-Titantetrachlorid, $TiCl_4\cdot C_6H_5COCl$, entsteht nach Vermischen der beiden Chloride unter Wärmeentwicklung als krystallinische Verbindung, welche bei 65° schmilzt, die Augen wie Benzoësäure angreift und mit Wasser oder Alkalien in Benzoë-, Titan- und Salzsäure zerfällt. BERTRAND (23c).

2. Titantrichlorid (Titansesquichlorür), $TiCl_3$ oder Ti_2Cl_6 [EBELMEN (24a)]. Wird Titantetrachlorid in einem Glasrohre mit Quecksilber eingeschmolzen und geschüttelt, so dass sich das letztere in feine Kügelchen theilt, so sieht man nach einiger Zeit ein violettes Krystallpulver niederfallen und nach einigen Tagen ist der Inhalt nicht mehr flüssig. Das Tetrachlorid ist hierbei allmählich in ein violettes Trichlorid umgewandelt unter gleichzeitiger Bildung von Calomel. Die Umsetzung erfolgt rascher, wenn man die Röhre in ein Wasserbad bringt; bei 98° ist sie bereits nach einer halben Stunde vollendet. Erhitzt man aber auf 200—250°, so findet die umgekehrte Zersetzung statt, indem wiederum $TiCl_4$ erscheint und metallisches Quecksilber sich abscheidet. Diese alternirende Bildung von festem violetten Trichlorid und farblosem flüssigem Tetrachlorid kann beliebig oft wiederholt werden [THORPE (24)].

FRIEDEL und GUÉRIN (25) erhielten das Trichlorid durch Einwirkung von molekularem Silber auf das Tetrachlorid, allein in diesem Falle war eine Temperatur von 200° nöthig, um die Umwandlung zu bewirken; bei noch höherer Temperatur tritt ebenso wie beim Quecksilber wieder die umgekehrte Reaction ein. Sie wandten auch Kupfer und Zink mit Erfolg an, letzteres reagirte aber schwieriger. Dieselben (14) haben es neben Oxychlorid bekommen, als sie in einer Glasröhre Titansäure, welches sich in einem Porzellanschiffchen befand, erhitzten und über dasselbe Wasserstoff- und Titanchloriddämpfe leiteten.

Nach L. LÉVY (26) entsteht krystallinisches Titantrichlorid, wenn 1 Mol. ganz trocknes Quecksilberäthylat mit 1 Mol. Titantetrachlorid auf 110° in einem zugeschmolzenen Rohre erhitzt wird. Die Reaction wird durch folgende Gleichung erklärt:



$$2TiCl_4 + 2Hg(C_2H_5)_2 = 2Hg(C_2H_5)Cl + (C_2H_5)_2 + Ti_2Cl_6.$$

Die dunkelviolette Masse raucht nicht an der Luft, aber zerfliesst; beim Erhitzen zerfällt sie in Tetra-Chlorid, Chlor- und Titansäureanhydrid. Sie ist in Wasser mit blauer Farbe löslich, diese Lösung wirkt so kräftig reducirend, dass sie aus schwefliger Säure Schwefel abscheidet; sie reducirt Kaliumpermanganat, Gold-, Platin-, Silber- und Kupfersalze. Mit Alkalihydroxyden, Alkalicarbonaten, und mit Ammoniak giebt sie einen dunkelbraunen Niederschlag (s. Titansesquioxyd). Bei der Einwirkung von Brom auf Titansesquichlorür bilden sich neben $TiCl_3Br$ (Chlorobromür) auch kleine Quantitäten von Titantetrabromid (25).

Das Sesquichlorür ist nicht flüchtig; statt zu destilliren zersetzt es sich sehr leicht in $TiCl_4$ und TiO_2 (25).

$Ti_2Cl_6 + 8H_2O$. Einen Körper von dieser Zusammensetzung hat GLATZEL (31a) erhalten, als er die Lösung von Titan in Chlorwasserstoffsäure bis zur Krystallisation eindampfte; er bildet eine grüne Masse, welche in Wasser nicht völlig löslich ist.

Titanchlorür, $TiCl_2$. Die farblose Lösung des Titans in Salzsäure enthält wahrscheinlich diese Verbindung. Sie entsteht durch Reduction von $TiCl_4$ durch Schwefelwasserstoff und durch Natriumamalgam [VON DER PFORDTEN (27)], ferner nach FRIEDEL und GUÉRIN (28), wenn Titansesquichlorür in einem geeigneten Apparat im Sandbade zur Rothgluth erhitzt und über das Chlorür ein Strom von reinem Wasserstoff geleitet wird. $TiCl_2$ ist ein leichtes, schwarzes Pulver, welches begierig Feuchtigkeit anzieht und von den geringsten Spuren von Luft oder Nässe in TiO_2 und $TiOCl$ umgesetzt wird; es entzündet sich beim Aufspritzen von wenig Wasser und zerlegt letzteres unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung einer gelben Lösung. Ammoniak giebt einen schwarzen, flockigen Niederschlag, welcher blau und endlich weiss wird unter Entwicklung von Wasserstoff. An der Luft erhitzt brennt es wie Feuerschwamm, Dämpfe von Titantetrachlorid ausstossend und TiO_2 hinterlassend. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und $TiCl_4$ ist es unlöslich, durch Alkohol von 99·5 spec. Gew., besonders wenn er etwas erwärmt ist, tritt eine lebhafte Reaction ein; es entweicht Wasserstoff und es bildet sich eine gelbe Flüssigkeit. Mit Brom zusammengebracht wird es rothglühend und erzeugt eine bei 176° siedende Flüssigkeit, wahrscheinlich $TiCl_2Br_2$. Trocknes Ammoniak giebt mit $TiCl_2$ bei Rothgluth Ti_3N_4 nach der Gleichung



$$3TiCl_2 + 4NH_3 = Ti_3N_4 + 6HCl + 3H_2.$$

Titan und Brom.

Titanbromid, $TiBr_4$, gelbe krystallinische Substanz, welche bei 39° schmilzt und bei 230° siedet; vom spec. Gew. 2·3. DUPPA (29), KOPP (29) erhielten es, als sie über ein rothglühendes Gemenge von Titansäure und Kohle Bromdämpfe leiteten, als bernsteingelbe, krystallinische Masse.

Sehr leicht darstellbar ist das Tetrabromid nach THORPE aus Bromwasserstoffsäure und Titantetrachlorid (29a).

Titan und Jod.

Titanjodid, TiJ_4. HAUTEFEUILLE (30) stellte es in der Weise dar, dass er zu anfänglich erwärmtem, später bis zum Sieden erhitztem Titan-Tetrachlorid Jodwasserstoff zufügte und das Produkt wiederholt im Wasserstoffstrome sublimirte. Es ist eine feste, rothe, metallglänzende Masse, die bei 150° schmilzt und über 360° unzersetzt siedet. Das geschmolzene Jodid erstarrt in prismatischen, seidenglänzenden Schuppen; das Jodid raucht stark an der Luft. Das specifische Gewicht des Dampfes beträgt bei 440° 18·051. Der überhitzte Dampf entzündet sich an der Luft und verbrennt mit glänzender Flamme zu Titansäure unter Freiwerden von Jod. Im Uebrigen verhält es sich dem Chlorid ähnlich.

Titanjodür, TiJ_2. Es entsteht, wenn über glühendes Titanmetall Joddampf geleitet wird, als feste, rothe, schmelzbare, in Wasser lösliche Masse [WEBER (31)].

Titan und Fluor.

Titanfluorid, $TiFl_4$. Fluorwasserstoff verwandelt metallisches Titan sofort in Titanfluorid [GLATZEL (31a)]. HAUTEFEUILLE stellte das Titanfluorid dar, indem er bei Rothgluth Kaliumfluortitanat durch Chlorwasserstoffsäure zersetzte (32).

Die Lösung der Titansäure in Fluorwasserstoffsäure liefert beim Abdampfen in gelinder Wärme einen Syrup, aus dem sich Krystalle ausscheiden, welche mit Wasser unter Abscheidung eines weissen Pulvers in Wasserstofftitanfluorid zersetzt werden; diese Verbindung ist als eine selbstständige nicht bekannt, sie ist nur in der Lösung von Titansäure in Flusssäure enthalten. Ihren Derivaten entsprechend, darf man ihre Zusammensetzung als analog mit der Siliciumfluorwasserstoffsäure ansehen, gleich H_2TiFl_6, da sie mit Basen neutralisirt Salze ergiebt, sogen. Fluortitanate, welche der Formel der Säure R_2TiFl_6 entsprechen. Diese Körper sind zuweilen auch mit analogen Siliciumverbindungen isomorph. Sie entstehen durch Auflösen der Oxyde oder Carbonate der betreffenden Metalle in der Lösung der Titansäure in Flussäure oder Versetzen dieser Lösungen mit Metallfluoriden (33).

Fluortitankalium, $K_2TiFl_6 + H_2O$, monokline, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen, die durch Schmelzen von Rutil mit Kaliumcarbonat und Lösen der Masse in Flusssäure zu erhalten sind. Es dient zur Darstellung von metallischem Titan.

Fluortitannatrium, Na_2TiFl_6 (33). Kleine hexagonale Prismen, welche in Wasser leicht löslich sind; aus der sauren natriumfluoridreichen Lösung krystallisiren später kleine, glänzende, rhombische Krystalle von der Zusammensetzung $TiFl_8HNa_3$.

Fluortitanammonium, $(NH_4)_2TiFl_6$, rhomboëdrische Krystalle, aus deren Lösung, nachdem sie mit Ammoniumfluorid versetzt ist, quadratische Säulen von der Formel $(NH_4)_3TiFl_7$ krystallisiren.

Fluortitanstrontium, $SrTiFl_6 + 2H_2O$, kleine, glänzende, monokline Säulen.

Fluortitancalcium, $CaTiFl_6 + 3H_2O$. Aus der Lösung krystallisiren zuerst kleine undeutliche Krystalle, welche wahrscheinlich gleich zusammengesetzt und isomorph mit der vorigen Verbindung sind, später warzenförmige Massen.

Fluortitanmagnesium, $MgTiFl_6 + 6H_2O$, hexagonale, auch in kaltem Wasser lösliche Krystalle (35).

Fluortitaneisen, $FeTiFl_6 + 6H_2O$ [WEBER (35)]. Gelbgrüne Prismen.

Fluortitanmangan, $MnTiFl_6 + 6H_2O$ (35), hexagonale Krystalle.

Fluortitannickel, $NiTiFl_6 + 6H_2O$ (35), grüne, leicht lösliche Krystalle.

Fluortitanzink, $ZnTiFl_6 + 6H_2O$, hexagonale Krystalle.

Fluortitankupfer, $CuTiFl_6 + 4H_2O$, monoklin krystallisirend; aus der mit Ammoniumfluorid versetzten Lösung bilden sich quadratische Krystalle: $(NH_4)CuTiFl_7 + 4H_2O$.

Titansesquifluorid, $TiFl_3$ oder Ti_2Fl_6, purpurroth, in Wasser löslich, entsteht nach HAUTEFEUILLE (32), wenn die Dämpfe von Titanfluorid und Wasserstoff durch ein zur Rothgluth erhitztes Platinrohr geleitet werden, in demselben als amorpher, violetter Beschlag oder (34), wenn man über Kaliumfluortitanat, welches in einem Platinapparat erhitzt wird, Wasserstoff- und Chlorwasserstoff leitet, als purpurrothe Masse.

Doppelfluoride des Titansesquifluorids (36).

Ammoniumfluortitansesquifluorid, $3NH_4Fl \cdot TiFl_3$. PICCINI erhielt diesen Körper als violetten Niederschlag auf Zusatz einer wässrigen Lösung von Ti_2Cl_6 zu einer concentrirten Lösung von Fluorammonium oder als violetten, krystallinischen Körper dadurch (37), dass das normale Fluortitanat, in Fluorammonium aufgelöst, mittelst des galvanischen Stromes zersetzt wurde.

Ausser dieser Verbindung stellte er noch dar (37), $2NH_4Fl \cdot TiFl_3$ und $3KFl \cdot TiFl_3$.

Titanfluorür, $TiFl_2$. Von HAUTEFEUILLE (38) erhalten durch Erhitzen von Kaliumfluortitanat in einem Strom von getrocknetem Wasserstoff, welcher mit einer kleinen Menge Salzsäure beladen war. Das bei sehr hoher Temperatur gewonnene Produkt erscheint in prismatischen, dunkelblauen Krystallen.

Legirungen des Titans mit Metallen.

Titan und Aluminium. Eine Mischung zweier isomorph krystallisirender Körper von $TiAl_4$ und $SiAl_4$ annähernd in dem Verhältnisse von $9TiAl_4 + SiAl_4$ ist von L. LÉVY (39) erhalten worden in der Weise, dass 10 Grm. Titan und 35 Grm. Aluminium mit 35 Grm. geschmolzener Soda und 35 Grm. geschmolzenem Chlornatrium in einem Thontiegel unter Zutritt von trockenem Wasserstoffgas im PERROT'schen Ofen 1½ Stunde erhitzt wurden. Das Produkt ist in prachtvoll schimmernden, stahlgrauen Lamellen erhältlich, von der Dichte 3·11, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; im Sauerstoffstrom verbrennt es rothglühend mit schönen, gelben Funken. Ueberhitzter Dampf und der Dampf von Salpetersäure greifen es nicht an. Dagegen entsteht bei der Einwirkug von concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure in der Wärme eine sehr kräftige Reaction.

Das einzige Lösungsmittel ist Königswasser, wobei Spuren eines schwarzen Körpers, von Kohle herrührend, zurückbleiben. — Alkalien lösen es unter Wasserstoffentwicklung.

Titan und Silicium. L. LÉVY (39, 40) erhielt beim Ueberleiten von Titanchloriddampf über Silicium, Bor oder andere Metalle — ausgenommen Eisen und Antimon, welche nicht reactionsfähig sind — bei heller Rothgluth stahlgraue, sehr harte Würfel, welche nach RICHARD dem regulären System angehörten; diese sind durch chemische Reagentien schwer angreifbar. Nur bei der Anwendung von Silicium wurde hinreichend Material zur Analyse bekommen, welches

aber wechselnden Gehalt an Silicium zeigte; so wurden Krystalle gelunden, welche aus 98·63% Ti und 1·37% Silicium bestanden.

PORTER W. SHIMER (41) hat in dem Rückstande, welcher beim Auflösen von Gusseisen in Salzsäure hinterbleibt, neben Graphit mikroskopisch kleine, stahlgraue Krystalle beobachtet; dieselben erwiesen bei der chemischen Untersuchung neben geringen Mengen anderer Elemente einen Gehalt von 71·6% Titan und 16·94% Kohlenstoft.

Eine Verbindung von Titan mit Silicium und Aluminium ist von WÖHLER hergestellt werden (42) durch Schmelzen von Titansäure, Kryolith und Alnminium. Im Chlorgas erhitzt, verbrennt sie zu Titan-, Silicium- und Aluminiumchlorid. Eine andere Aluminiumtitanlegirung ist von LANGLEY (D. R. P. 62460 vom 28. Apr. 1891) (43) gefertigt worden. Der Erfinder behandelt in einem kieselsäurefreien Gefässe Oxyde oder Salze mit geschmolzenem Aluminium in einem geschmolzenen Fluoridbade, wodurch die Metallbase des Oxydes oder Salzes reducirt und mit Aluminium legirt wird. Die Legirung enthält Titan in geringerer Menge, als 10%; sie soll so hart wie Stahl und so leicht wie Aluminium sein.

Titan und Kupfer. S. WELLY (43a) erzeugt durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit Titaneisen unter Zusatz von etwas Schwefel, wobei sich das Eisen in Form einer Schlacke von der Zusammensetzung des Kupferkieses abscheidet, eine Legirung von Kupfer mit Titan, die sich durch schöne goldgelbe Farbe, Haltbarkeit und Geschmeidigkeit auszeichnen soll.

Quantitative Bestimmung des Titans und seine Trennung von anderen Elementen.

Bestimmung des Titans neben Eisen und Kieselsäure.

Als Reagenz zur Erkennung von Titansäure wurde 1870 das Wasserstoffsuperoxyd von SCHOENN eingeführt, durch welches, wie bereits oben erwähnt wurde, sowohl frisch gefällte Titansäure als auch die Lösungen derselben eine gelbe bis rothgelbe Färbung annehmen (7a). WELLER hat auf dieses Verhalten hin eine quantitativ calorimetrische Methode zur Bestimmung des Titans empfohlen, welche jedoch nur dann anwendbar ist, wenn in der Lösung keine Metallsalze vorhanden sind, welche durch Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls ihre Farbe verändern (45). W. A. NOYES (46) hat durch verschiedene Modifikationen eine allgemeinere Anwendung des Verfahrens von WELLER ermöglicht.

CLASSEN (47) hat in dem Verhalten des Wasserstoffsuperoxyds gegen Alkalihydroxyde ein Mittel gefunden, welches sich sowohl zur qualitativen Erkennung des Titans neben Eisen und allen anderen durch Alkalihydroxyde fällbaren Metallen als auch zur quantitativen Bestimmung des Titan eignet.

Die bisherigen Arten des quantitativen Nachweises des Titans neben Eisen sind ebenso umständlich als mangelhaft: kleinere Mengen Titan, wie solche im Roheisen vorkommen, entziehen sich der Untersuchung, grössere Mengen Titan konnten nicht eisenfrei erhalten werden, wenn man nicht Operationen vornahm, die Verluste nach sich zogen, wie solche z. B. von LÉVY (3) angegeben sind. Die Methode von CLASSEN, mittelst welcher sowohl Titan als Kieselsäure und Eisen quantitativ bestimmt werden können, geben die besten Resultate.

Verfahren zur Trennung von Eisen, Kieselsäure und Titansäure und die gewichtsanalytische Bestimmung derselben sind ausserdem von A. BLAIR (48a), von ZIEGLER (48b) noch von FRIEDEL (48), von LEDEBUR (49), von DROWN und

Schirmer (50), Strohmeyer (51), Pisani (53), Merz (56), F. A. Gooch (54, 55) u. A. ausgearbeitet worden, eine Bestimmung von Titan in Silicaten beschreibt Phillipp Holland (52), eine solche von Titan und Phosphor in Eisenerzen E. P. Jennings (52a).

Bestimmung des Titans neben Aluminium.

Neben den üblichen Methoden zur Trennung von Titansäure und Thonerde, so der von Rose (57), ist ein neueres Verfahren von F. A. Gooch (58) wohl anwendbar; es beruht auf der Thatsache, dass Thonerde aus stark essigsaurer Lösung nicht gefällt wird, während der Zusatz einer ganz geringen Menge Titansäure zu einer kochenden Lösung von Thonerde in Essigsäure sofort einen merklichen Niederschlag hervorruft.

Trennung von Zinn und Titansäure.

Berthier (59) präcipitirt Zinn durch Schwefelwasserstoff und fällt aus dem Filtrat Titansäure und Eisen; Rose (60) trennt Titansäure und Zirconsäure von Zinnoxyd aus ihrer Lösung durch Schwefelammonium; Hilger und Haas (61) empfehlen als zweckmässigste Trennungsmethode von Zinn und Titansäure, welche gleichzeitig in Silicaten, besonders im Glimmer vorkommen, das Gemenge bei schwacher Rothglut im Wasserstoffstrom in der Weise zu reduciren, dass Zinnsäure in Metall umgewandelt wird. Mit 20proc. Chlorwasserstoffsäure wird das reducirte Metall leicht aus diesem Gemenge gelöst, ohne dass Titansäure dabei in Lösung geht.

Trennung von Niobsäure, Zircon- und Titansäure.

Demarcay (62) giebt ein Verfahren an, diese drei Körper von einander zu trennen, welches sich darauf gründet, dass aus verdünnter siedender fluorwasserstoffsaurer Lösung Titansäure durch Ammoniak erst dann ausgefällt wird, wenn Lackmuspapier alkalische Reaction zeigt; so lange die Lösung deutlich sauer bleibt, fällt man Niobsäure mit verdünnter Kalilauge. Die einzelnen Fällungen können spectroskopisch auf ihre Reinheit untersucht werden; Demarçay erwähnt dabei (63) zweier Verfahren, sichere spectroskopische Untersuchungen zu ermöglichen. Zircon fällt nicht durch Ammoniak aus siedender flusssaurer, genügend Fluorammonium enthaltender Lösung. Rammelsberg (64) empfiehlt die Trennung von Niobium und Titan in der Weise vorzunehmen, dass die Lösung der Doppelfluorüre beider in Kali mit Salzsäure und Kupfer gekocht wird. Dabei wird nur die Titansäure reducirt. G. Prausnitz.

Toluidin.*) Tolylamin, Amidotoluol, $C_6H_4<^{CH_3}_{NH_2}$. Dasselbe existirt in drei isomeren Modifikationen. In sämmtlichen Toluidinderivaten ist die Stellung des Methyls = 1 angenommen.

*) 1) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. 158, pag. 77. 2) Merz u. Müller, Ber. 20, pag. 544. 3) Rosenstiehl, Bull. soc. chim. 10, pag. 199. 4) Lorenz, Ann. 172, pag. 180. 5) Rosenstiehl, Jahresber. 1876, pag. 700. 6) Nietzki, Ber. 10, pag. 1157. 7) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. 156, pag. 73 u. f. 8) Städel, Ber. 16, pag. 28. 9) Ditte, Ber. 20 (R.), pag. 709. 10) Lewy, Ber. 19, pag. 1717. 11) Rosenstiehl, Bull. soc. chim. 17, pag. 4 u. f. 12) Ihle, Journ. pr. Chem. (2) 14, pag. 449. 13) Bindschedler, Ber. 6, pag. 448. 14) Schad, Ber. 6, pag. 1361. 15) Lewy, Ber. 19, pag. 2728; Ber. 16, pag. 980; Ber. 19, pag. 1717; Wülfing, Ber. 19, pag. 2132. 16) Eisenberg, Ann. 205, pag. 271. 17) Bibanow, Jahresber. 1874, pag. 747. 18) Klein, Ber. 13, pag. 835. 19) Leeds, Jahresber. 1868, pag. 503. 20) Pomey,

I. o-Toluidin, $C_6H_4\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}$. Dasselbe entsteht durch Reduction von o-Nitrotoluol (1), durch Destillation von m-Amido-p-Toluylsäure (1), und neben Di-o-Tolylamin bei 40 stündigem Erhitzen von o-Kresol (2) mit dem dreifachen Gewichte Bromzinkammoniak und dem gleichen Gewicht Bromammonium auf 300—320°.

Darstellung. Das zur Darstellung des o-Toluidins dienende o-Nitrotoluol enthält meist p-Nitrotoluol und dem entsprechend das gebildete Toluidin p-Toluidin, zu deren Trennung verschiedene Methoden (11) angegeben sind. Eine annähernde Trennung gelingt durch Ausfrirenlassen des p-Toluidins. Oxalsaures o-Toluidin ist in Wasser leichter löslich als oxalsaures p-Toluidin, so dass durch Auskrystallisiren der beiden Salze eine Trennung (11, 13) bewirkt werden kann. Bei der Behandlung der Dioxalate mit Aether wird nur das o-Salz gelöst, so dass bei Zusatz einer ätherischen Oxalsäurelösung (12) zu einer Lösung der Basen in Aether zuerst das p-Salz ausfällt. Zur Trennung (14) von Anilin und p-Toluidin kann ausserdem die Schwerlöslichkeit des o-Toluidinnitrats benutzt werden.

Versetzt man die Lösungen der Chlorhydrate (15) von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin mit der äquivalenten Menge Natriumphosphat, Na_2HPO_4, so fällt ein Theil des o-Toluidins als freie Base aus, und kann durch Lösen der Phosphate in Wasser oder durch Abpressen von denselben getrennt werden. Vergl. auch p-Toluidin.

Eigenschaften. Wasserhelle Flüssigkeit, welche bei — 20° nicht erstarrt. Siedet bei 197—198° (59); unter 735·4 Millim. Druck bei 198·4—198·5. Spec. Gew. = 1·003 bei 20·2° und 0·998 bei 25·5°.

Wird die in Schwefelsäure von der Zusammensetzung $SO_4H_2 + H_2O$ gelöste Base mit Chromsäure, in Schwefelsäure von derselben Concentration gelöst, vermischt, so entsteht eine blaue Färbung (4), welche durch Wasser in Rothviolett übergeht, während durch Salpetersäure eine orangegelbe Färbung (4) hervorgebracht wird. Schüttelt man o-Toluidin (5) mit Wasser und Aether (gleiche Volumina) und etwas Chlorkalklösung, so wird die wässrige Schicht braun, während die ätherische auf Zusatz von Schwefelsäure violett wird. Eine Lösung von 1 Thl. o-Toluidin (6) in 10000 Thln. Wasser wird auf Zusatz von etwas Paratoluylendiamin (Schmp. 64°) noch ziemlich intensiv grün gefärbt.

Die quantitative Bestimmung des o-Toluidins neben p-Toluidin wird durch

---

Ber. 20 (R.), pag. 142. 21) GOLDSCHMIDT u. HÖNIG, Ber. 19, pag. 2440 u. f. 22) LELLMANN u. KLOTZ, Ann. 231, pag. 317. 23) WROBLEFSKY, Ann. 168, pag. 213. 24) SEELIG, Ber. 18, pag. 423. 25) NEVILLE u. WINTHER, Ber. 13, pag. 1945. 26) KÖRNER, Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 336. 27) HÜBNER u. WALLACH, Ann. 154, pag. 298. 28) HEINEMANN, Ann. 158, pag. 335 u. f. 30) HÜBNER u. ROOS. Ber. 6, pag. 799. 31) WROBLEFSKY, Ann. 168, pag. 162. 32) GRETE, Ann. 177, pag. 248. 33) NIEMENTOWSKI, Ber. 25, pag. 860 u. f. 34) WROBLEFSKY, Ann. 168, pag. 187. 35) MÖHLAU u. OEHMICHEN, Journ. pr. Chem. (2) 24, pag. 478. 36) NEVILLE u. WINTHER, Ber. 13, pag. 962 u. f. 37) GERVER, Ann. 169, pag. 379. 38) WROBLEFSKY, Ann. 192, pag. 210. 39) MEHNE, Ber. 21, pag. 729. 40) CUNERTH, Ann. 172, pag. 221 u. f. 41) BERNTHSEN, Ber. 15, pag. 3017. 42) ULLMANN, Ber. 17, pag. 1959. 43) LELLMANN u. WÜRTHNER, Ann. 228, pag. 240. 44) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 158, pag. 341 u. f. 45) NÖLTING u. COLLIN, Ber. 17, pag. 265 u. f. 46) GRÄFF, Ann. 229, pag. 343. 47) ANSCHÜTZ u. HEUSLER, Ber. 19, pag. 2161. 48) LIMPRICHT, Ber. 18, pag. 1401. 49) STÄDEL, Ann. 225, pag. 385. 50) Ders., Ann. 217, pag. 183 u. f. 51) MONNET, REVERDIN u. NÖLTING, Ber. 11, pag. 2278 u. f. 52) ABENIUS u. WIDMAN, Journ. pr. Chem. (2) 38, pag. 298 u. f. 53) KOCK, Ann. 243, pag. 307—313. 54) BERNTHSEN, Ber. 25, pag. 3130 u. f. 55) v. ROMBURGH, Rec. trav. Chim. 3, pag. 392 u. f.; Ber. 18 (R.), pag. 153. 56) NÖLTING, Ber. 11, pag. 2279. 57) THOMSEN, Ber. 10, pag. 1586. 58) MICHLER u. SAMPIAO, Ber. 14, pag. 2171. 59) WEINBERG, Ber. 25, pag. 1613. 60) REINHARDT u. STÄDEL, Ber. 16, pag. 30. 61) LEYMANN, Ber 15, pag. 1236. 62) GIRARD u. WILLM, Bull. soc. chim. 25, pag. 248. 63) RABAUT, Bull.

Ermittelung des specifischen Gewichts des Gemisches ausgeführt. Tabellen dazu sind von LUNGE berechnet.

Salze des o-Toluidins. Chlorhydrat (7), $C_7H_9N \cdot HCl + H_2O$. Weisse Krystallschuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15·5° 37·4 Thle. Salz. Löslich in 1 Thl. Alkohol.

Bromhydrat (8), $C_7H_9N \cdot HBr$. Grosse, trimetrische Prismen.

Jodhydrat (8), $C_7H_9N \cdot HJ$. Dünne, rhombische Prismen, durch viel Wasser z. Thl. zersetzbar.

Nitrat (7), $C_7H_9N \cdot NO_3H$. Kleine, weisse Blättchen, in Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich. 100 Thle. Wasser lösen bei 19·2 10·01 Thl.; 100 Thle. Alkohol bei 16·5° 23·5 Thle.

Sulfat (7), $(C_7H_9N)_2 \cdot SO_4H_2$. Kleine Krystalle. 100 Thle. Wasser lösen bei 22° 7·8 Thle., 100 Thle. Alkohol (89 proc.) bei 21·5° 1·6 Thle.

Carbonat (9), o-Toluidin und Kohlensäure vereinigen sich unter Druck in äquivalenten Mengen zu einem krystallinischen Körper, welcher bei Drucknachlass dissociirt.

Phosphat (10), $C_7H_9N \cdot PO_4H_3$. Farbloses Salz.

Oxalat. Kleine, farblose Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 2·38 Thle.; 100 Thle. Alkohol (84 proc.) bei 21° 2·68 Thle.; 100 Thle. Aether bei 21° 0·65 Thle.

Ferrocyanhydrat (16), $(C_7H_9N)_4 \cdot C_6H_4FeN_6$. Weisses Krystallpulver.

Saures äpfelsaures Salz (180) schmilzt bei 122—125°. Saures (181) weinsaures Salz schmilzt bei 151—152°.

Doppelsalze. $2C_7H_9N \cdot HgCl_2$ (18). Schmp. 113—115°. $2C_7H_9N \cdot HgBr_2$ (18). Schmp. 103—104°. $2C_7H_9N \cdot HgJ_2$ (18). $2C_7H_9N \cdot Hg(CN)_2$ (19). $2(C_7H_9N \cdot HCl) \cdot ZnCl_2$ (17). $2C_7H_9N \cdot ZnBr_2$ (19). $2C_7H_9N \cdot ZnJ_2$ (19). $2C_7H_9N \cdot CdJ_2$ (19). $C_7H_9N \cdot HCl \cdot CuCl_2$ (20). $2C_7H_9N \cdot MnCl_2$ (19).

Substitutionsprodukte des o-Toluidins.

Chlortoluidin, $C_6H_3ClCH_3NH_2$.

1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{6}{Cl}$, entsteht durch Reduction (168) von o-Nitro-o-Chlortoluol. Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden kann.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{4}{Cl}$ (21). Dasselbe entsteht durch Reduction von p-Chlor-o-Nitrotoluol, schmilzt bei 21—22° und siedet unter 722 Millim. Druck bei 237°.

---

soc. chim. (3) 5, pag. 742; Ber. 24 (R.), pag. 567. 64) BÖDDINGHAUS, Ann. 263, pag. 307 u. f. 65) RABAUT, Ber. 24 (R.), pag. 963. 66) GRÜNHAGEN, Ann. 256, pag. 285 u. f. 67) ALEXANDER, Ber. 25, pag. 2408. 68) BISCHOFF u. NASTVOGEL, Ber. 23, pag. 2031 u. f. 69) MAUTHNER u. SUIDA, W. Mon. 7, pag. 230 u. f. 70) LADENBURG, Ber. 10, pag. 1128. 71) SENIER, Ber. 18, pag. 2292. 72) MERZ u. MÜLLER, Ber. 20, pag. 544. 73) PAAL u. BUSCH, Ber. 22, pag. 2701. 74) LEHMANN, Jahresber. 1882, pag. 369. 75) ABENIUS u. WIDMANN, Journ. pr. Chem. (2) 38, pag. 298 u. f. 76) RÜGHEIMER u. HOFFMANN, Ber. 18, pag. 2979 u. f. 77) CLOËZ, Ann. chim. (6) 9, pag. 215; Ber. 20 (R.), pag. 53. 78) LELLMANN u. KLOTZ, Ann. 231, pag. 317. 79) GOLDSCHMIDT u. HÖNIG, Ber. 19, pag. 2441. 80) NIEMENTOWSKI, Ber. 25, pag. 860 u. f. 81) ABENIUS u. WIDMAN, Journ. pr. Chem. (2) 38, pag. 285 u. f. 82) WALLACH, Ber. 13, pag. 527. 83) WALLACH u. WÜSTON, Ber. 16, pag. 147. 84) COSACK, Ber. 12, pag. 1450; 13, pag. 1090. 85) NEVILLE u. WINTHER, Ber. 12, pag. 2324. 86) LACHMANN, Ber. 12, pag. 1349. 87) MYLIUS, Ber. 5, pag. 974. 88) SCHIFF u. VANNI, Ber. 24, pag. 687; Ann. 258, pag. 323. 89) COSACK, Ber. 13, pag. 1088 u. f. 90) HUHN, Ber. 19, pag. 2404 u. f. 91) GIRARD, Ber. 6, pag. 444. 92) BERGER, Ber. 12, pag. 1854 u. f. 93) BISCHHOFF u. HAUSDÖRFER, Ber. 23, pag. 1994. 94) BARR, Ber. 19, pag. 1769. 95) WILL u. BIELSCHOWSKI, Ber. 15, pag. 1316 u. f. 96) LIEBERMANN u. NATANSON, Ann. 207, pag. 159 u. f. 97) LOSANITSCH, Ber. 14, pag. 3026. 98) STAATS, Ber. 13, pag. 135. 99) GEBHARDT, Ber. 13, pag. 3035 u. f. 100) PRAGER, Ber. 22, pag. 2998. 101) GIRARD, Ber. 4, pag. 985. 102) ADOR u. RILLIET, Ber. 12, pag. 2301. 103) BLADIN, Bull. soc. chim. 41, pag. 127 u. f. 104) MIXTER n. KLEE-

Platindoppelsalz, $(C_7H_8ClN \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$. Feine gelbe Nadeln.

3. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{5}{Cl}$ (7, 22, 395). Dasselbe entsteht beim Chloriren von o-Acettoluid und bei der Reduction von o-Nitrotoluol mit Zinn und Salzsäure. Krystalle, welche bei 29—30° resp. 16° (395) schmelzen. Siedet bei 241°, unter 730 Millim. Druck bei 236—237°. Wird Chlor gegen Amid ausgetauscht, so entsteht $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Cl}\underset{5}{Cl}$. Giebt krystallinische Salze.

Dichlortoluidin. 1. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{4}{Cl}\underset{6}{Cl}$ (?), entsteht durch Reduction von Dichlornitrotoluol. Bei 88° (23) schmelzende Blätter. Siedet bei 259°. Giebt keine Salze.

2. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{Cl}\underset{5}{Cl}$ (395). Bei 53° schmelzende Nadeln.

Trichlortoluidin (24), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{4}{Cl}\underset{5}{Cl}\underset{6}{Cl}$ (?), entsteht durch Reduction von β-Chlornitrotoluol. Kleine, bei 105° schmelzende Nadeln.

Bromtoluidin (25). 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{Br}$. Durch Reduction des entsprechenden Bromnitrotoluols dargestellt, ist flüssig.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{4}{Br}$, entsteht durch Reduction von p-Brom-o-Nitrotoluol (26, 27, 28) und bildet bei 32° schmelzende Blätter (30). Siedet unter theilweiser Zersetzung bei 253—257°.

Chlorhydrat, $C_7H_8BrN \cdot HCl$. Rhombische, sechsseitige Tafeln.

Nitrat, $C_7H_8BrN \cdot NO_3H$. Rhombische Tafeln. 1000 Thle. Wasser lösen bei 11·5° 8·27 Thle., bei 17° 9 Thle. Salz.

Sulfat, $(C_7H_8BrN)_2SO_4H_2$. Schwer lösliche Blätter.

3. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{5}{Br}$. Dasselbe entsteht beim Bromiren von o-Toluidin (31), von Acettoluidin (33), und durch Reduction von m-Brom-o-Nitrotoluol (32). Wird am besten aus dem Acetbromtoluidin dargestellt. Krystallisirt aus Alkohol in grossen Rhomboëdern, welche bei 57·5 - 58° schmelzen. Siedet bei 240°.

Chlorhydrat, $C_7H_8BrN \cdot HCl$. Sublimirbare, perlmutterglänzende Blättchen.

Bromhydrat (33), $C_7H_8BrN \cdot HBr$. Perlmutterglänzende Blättchen.

Nitrat, $C_7H_8BrN \cdot NO_3H$. Bei 183° schmelzende Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 17° 4·92 Thle.

BERG, Amer. journ. 11, pag. 236 u. f.; Ber. 22 (R.), pag. 558. 105) MAUTHNER u. SUIDA, Ber. 21 (R.), pag. 791. 106) RÜGHEIMER u. HOFFMANN, Ber. 18, pag. 2971 u. f. 107) BISCHHOFF u. HAUSDÖRFER, Ber. 25, pag. 3257 u. f. 108) BECHI, Ber. 12, pag. 320. 109) Ders., Ber. 12, pag. 25. 110) MICHAEL, Ber. 10, pag. 579. 111) COSACK, Ber. 13, pag. 1091. 112) STAATS u. EHRLICH, Ber. 16, pag. 204. 113) BISCHOFF u. HAUSDÖRFER, Ber. 25, pag. 2274 u. f. 114) ABENIUS, Ber. 21, pag. 1668. 115) EHRLICH, Ber. 16, pag. 742. 116) BISCHOFF u. HAUSDÖRFER, Ber. 23, pag. 1991 u. f. 117) HEUMANN, Ber. 24, pag. 977. 118) RATHKE, Ber. 19, pag. 395. 119) BISCHLER, Ber. 25, pag. 2865. 120) MEYER, Ber. 16, pag. 925. 121) BISCHOFF u. HAUSDÖRFER, Ber. 25, pag. 2304 u. f. 122) TIEMANN u. STEPHAN, Ber. 15, pag. 2037. 123) BISCHOFF u. MINTZ, Ber. 25, pag. 2314. 124) BISCHOFF u. MINTZ, Ber. 25, pag. 2334. 125) PAWLEWSKI, Ber. 22, pag. 2203. 126) SCHILLER, Ber. 18, pag. 1050. 127) BLADIN, Bull. soc. chim. 41, pag. 126. 128) HUHN, Ber. 19, pag. 2404 u. f. 129) WIDMAN, Ber. 13, pag. 676. 130) EHRLICH, Ber. 15, pag. 2009. 131) VIENNE u. STEINOR, Bull. soc. chim. 35, pag. 428. 132) WILMAN, Bull. soc. chim. 35, pag. 216. 133) HARZ, Ber. 18, pag. 3398. 134) BUCHKA u. SCHACHTEBECK, Ber. 22, pag. 840. 135) LORENZ, Ann. Chem. 172, pag. 177 u. f. 136) WURSTER u. RIEDEL, Ber. 12, pag. 1802. 137) KRAUT, Ann. Chem. 210, pag. 323. 138) GATTERMANN u. KAISER, Ber. 18, pag. 2061. 139) SCHULTZ, Ann. 187, pag. 278. 140) WROBLEWSKY, Ann. 192, pag. 201 u. f. 141) Ders., Ann. 168, pag. 177. 142) NEVILLE u. WINTHER, Ber. 13, pag. 974 u. f. 143) WROBLEWSKY, Ann. 168, pag. 195. 144) GLASSNER, Ber. 8, pag. 561. 145) NIEMENTOWSKI, Ber. 25, pag. 874. 146) NEVILLE u.

Sulfat, $(C_7H_8BrN)_2SO_4H_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Perlmutterglänzende Täfelchen.

Oxalat, $(C_7H_8BrN)_2 \cdot C_2O_4H_2$. Nadeln.

Dibromtoluidin, $C_6H_2CH_3NH_2BrBr$, entsteht durch Einwirkung von Bromdampf (4 Mol.) auf Toluidinchlorhydrat und durch Einwirkung von Brom und Wasser auf Brom-o-Toluidinsulfonsäure (161), $C_6H_3CH_3NH_2BrSO_3H$.

Nadeln, welche bei 50° (35, 161), resp. 48—50° (36) schmelzen; kann in 2—5 Dibromtoluol (Schmp. 92·5°) übergeführt werden.

Platindoppelsalz (161), $(C_6H_2CH_3Br_2NH_2HCl)_2 \cdot PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nädelchen.

Tribromtoluidin (37), $C_6HBr_3CH_3NH_2$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf o-Toluidindisulfonsäure. Weisse, bei 112° schmelzende Krystalle. Durch Einwirkung von Brom auf o-Toluidin entsteht ein bei 105—106° schmelzendes Tribromtoluidin.

Jodtoluidin (28), $C_6H_3CH_3NH_2J$, entsteht durch Reduction von p-Jod-o-Nitrotoluol. Bei 48—49° schmelzende Nadeln. Siedet unter starker Zersetzung bei 273°.

Nitrat, $C_7H_8JN \cdot NO_3H$. Perlmutterglänzende Blättchen. 1000 Thle. Wasser lösen bei 16° 9·5 Thle. Salz.

Dibromjodtoluidin (38), $C_6HCH_3NH_2BrJBr$, entsteht durch Reduction des bei 69° schmelzenden Dibromjodnitrotoluols. Bei 64° schmelzende Nadeln.

Nitrosotoluidin (39), $C_6H_3CH_3NH_2NO$. Dasselbe entsteht beim Erhitzen eines innigen Gemenges von 15 Thln. Ammonacetat, 5 Thln. Chlorammonium und 1 Thl. Nitroso-o-Kresol auf dem Wasserbade. Krystallisirt aus Benzol in kugligen Aggregaten von grünen Nadeln mit bläulichem Schimmer. Schmilzt unter schwacher Verpuffung bei 115—116°. Ziemlich leicht in Wasser, leicht in Aether, Alkohol und heissem Benzol, wenig in Ligroïn löslich. Durch Reduction und nachherige Oxydation entsteht bei 70—71° schmelzendes Toluchinon.

Nitrotoluidin, $C_6H_3CH_3NH_2NO_2$. 1. o-Nitro-o-Toluidin, $C_6H_3CH_3NH_2NO_2$. Dasselbe entsteht durch theilweise Reduction von o-o-Dinitrotoluol (40, 41, 42).

WINTHER, Ber. 13, pag. 1945. 147) STÄDEL, Ann. 217, pag. 199. 148) NEVILLE u. WINTHER, Ber. 16, pag. 2985. 149) NÖLTING u. SALIS, Ber. 15, pag. 1864. 150) WURSTER u. RIEDEL, Ber. 12, pag. 1796. 151) ZEGA u. BUCH, Journ. pr. Chem. (2) 33, pag. 538. 152) COSACK, Ber. 13, pag. 1091. 153) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 156, pag. 83. 154) GATTERMANN u. KAISER, Ber. 18, pag. 2599. 155) SCHULTZ, Ann. 187, pag. 279. 156) COSACK, Ber. 12, pag. 1450. 157) Ders., Ber. 14, pag. 1090. 158) LOSANITSCH, Ber. 24, pag. 3026. 159) WEITH u. LANDOLT, Ber. 8, pag. 718. 160) WITT, NÖLTING u. GRANDMOUGIN, Ber. 23, pag. 3635. 161) CLAUS u. IMMEL, Ann. 265, pag. 69. 162) GRÄBE, Ann. 238, pag. 262. 163) TAPESONZJANZ, Ber. 25, pag. 3271 u. f. 164) COMSTOCK u. WHEELER, Ber. 25 (R.), pag. 281. 165) JAFFÉ u. HILBERT, Ber. 22 (R.), pag. 598. 166) TAFEL, Ber. 25, pag. 412. 167) TIGERSTEDT, Ber. 25, pag. 2919 u. f. 168) HÖNIG, Ber. 20, pag. 2417. 169) PHILIP, Journ. pr. Chem. (2) 34, pag. 57 u. f. 170) FISCHER u. HEPP, Ber. 19, pag. 2994. 171) WALLACH, Ann. 241, pag. 300. 172) STEINHART, Ann. 241, pag. 332. 173) COLSON, Ber. 20 (R.), pag. 362. 174) NEWMAN, Ber. 24, pag. 2191. 175) LELLMANN u. MAYER, Ber. 25, pag. 3581. 176) PICTET u. DUPARC, Ber. 20, pag. 3421. 177) ECKENROTH u. RÜCKEL, Ber. 23, pag. 693. 178) SÖDERBAUM u. WIDMAN, Ber. 22, pag. 1665. 179) VOLTMER, Ber. 24, pag. 378. 180) BISCHOFF u. NASTVOGEL, Ber. 23, pag. 2040. 181. Dies., Ber. 23, pag. 2047. 182) MAUTHNER u. SUIDA, W. Mon. 11, pag. 273; Ber. 23 (R.), pag. 645. 183) MARCHWALD, NEUMARK u. STELZNER, Ber. 24, pag. 3278. 184) GERSON, Ber. 19, pag. 2963. 185) HEIDENSLEBEN, Ber. 23, pag. 3451. 186) MICHAELIS, Ber. 24, pag. 753. 187) BRÜCKNER, Ann. 205, pag. 126 u. f. 188) JUST, Ber. 19, pag. 980.

Lange, hellgelbe Nadeln, welche bei 91·5° schmelzen. In Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich. Schwache Base. Wird durch Aethylnitrit in o-Nitrotoluol übergeführt.

Chlorhydrat(42), $C_7H_8N_2O_2 \cdot HCl$. Lange, glasglänzende, in Wasser leicht lösliche Prismen

2. m-Nitro-o-Toluidin, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{NO_2}$. Das Acetylderivat (43) entsteht neben jenem des Nitrotoluidins, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{5}{NO_2}$, beim Eintragen von 40 Grm. Acettoluidin in ein durch Eis gekühltes Gemisch von 150 Grm. rauchender Salpetersäure und 50 Grm. Eisessig. Nach mehrstündigem Stehen wird das mit Wasser gefällte Nitroprodukt in Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge wässrigen Kalis gekocht und ⅓ Vol. Wasser hinzugefügt. Das 1-2·5-Nitrotoluidin ällt in Nadeln aus, gemischt mit Körnern von 1-2-3-Acetnitrotoluid, welche von den Nadeln durch Aussieben getrennt werden. Das Acetylderivat wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure zerlegt. Orangegelbe Prismen, welche bei 97° schmelzen. In Wasser schwer, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig löslich. Durch Aethylnitrit entsteht m-Nitrotoluol.

Chlornitrotoluidin (395), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{Cl}$. Gelbe, metallglänzende, bei 118 bis 119° schmelzende Blättchen.

Bromnitrotoluidin (33, 36), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{Br}$. Orangegelbe Nadeln oder Blätter, welche bei 143° resp. 145° schmelzen.

3. m-Nitro-o-Toluidin (43, 44), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{5}{NO_2}$. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in citronengelben, kleinen Nadeln, welche bei 127—128° resp. 129·5° (54) schmelzen. In Alkohol leicht, schwer in heissem Wasser löslich. Giebt keine Salze. Mit Aethylnitrit entsteht m-Nitrotoluol.

Bromnitrotoluidin (36), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{Br}\underset{5}{NO_2}$. Durch Bromiren des vorigen dargestellt, schmilzt bei 180·3—181·3°.

4. p-Nitro-o-Toluidin, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{4}{NO_2}$. Dasselbe entsteht beim Versetzen einer Lösung von 1 Thl. o-Toluidin (45) in 10 Thln. Vitriolöl mit einem Gemisch von 1 Vol. concentrirter Salpetersäure und Vitriolöl. o-p-Dinitrotoluol geht beim Behandeln mit Zinnchlorür (47) in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol

189) GUDEMANN, Ber. 21, pag. 2553. 190) STIEGLITZ, Ber. 22, pag. 3159. 191) FRÖHLICH, Ber. 17, pag. 2679. 192) KUHARA, Americ. chem. Journ. 9, pag. 51 u. f.; Ber. 20 (R.), pag. 379. 193) PIUTTI, Ann. 227, pag. 205. 194) GOLDSCHMIDT u. HÖNIG, Ber. 20, pag. 199. 195) KOCK, Ber. 20, pag. 1867. 196) HÖNIG, Ber. 20, pag. 2417. 197) NÖLTING u. STÖCKLIN, Ber. 24, pag. 564. 198) STÄDEL u. KOLB, Ann. 259, pag. 208 u. f. 199) JACKSON, Ber. 22, pag. 1232. 200) NIEMENTOWSKI, Ber. 20, pag. 1892. 201) RUDOLPH, Ber. 19 (R.), pag. 73, 202) HOFMANN, Ber. 5, pag. 720. 203) MÜLLER, Jahresber. 1864, pag. 424. 204) WÜLFING, Ber. 20 (R.), pag. 608. 205) BRIMMEYER, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 513. 206) MERZ u. WEITH, Ber. 2, pag. 433. 207) WÜLFING, Ber. 20 (R.), pag. 31. 208) LIMPACH, Ber. 21, pag. 640. 209) STÄDELER u. ARNTD, Jahresber. 1864, pag. 425. 210) RÜDORFF, Ber. 12, pag. 252. 211) PETERSSON, Journ. pr. Chem. (2) 24, pag. 162. 212) BARTOLI, Gazz. chim. 15, pag. 401. 213) MEYER, Ber. 16, pag. 2262. 214) ROSENSTIEHL, Ann. Chim. (4) 26, pag. 249. 215) POMEY, Ber. 20 (R.), pag. 142. 216) KRAUT, Ann. 210, pag. 323. 217) STÄDEL, Ber. 16, pag. 28. 218) HJORTDAHL, Jahresber. 1882, pag. 535. 219) WELLINGTON u. TOLLENS, Ber. 18, pag. 3311. 220) BARALIS, Jahresber. 1884, pag. 698. 221) DUISBERG, Ber. 18, pag. 194. 222) MIXTER, Americ. Journ. 1, pag. 240. 223) LEEDS, Jahresber. 1882, pag. 503. 224) GRÄFINGHOFF, Zeitschr. Chem. 1865, pag. 599. 225) LIPPMANN u. VORTMANN, Ber. 12, pag. 79. 226) WESELSKY, Jahresber. 1869, pag. 314. 227) KLEIN, Ber. 11, pag. 744. 228) GORDON, Ber. 3, pag. 177. 229) SCHOLZ, Wien. Mon. 1, pag. 905. 230) QUESNEVILLE, Jahresber. 1878, pag. 315; COCHIN, Jahresber. 1878, pag. 315; SAILLARD, Bull. soc. chim. 18, pag. 111.

in p-Nitro-o-Toluidin über, während bei der Behandlung desselben mit Schwefelammonium in der Kälte o-Nitro-p-Toluidin entsteht. Wirkt Schwefelammonium (46, 48) in der Wärme, so entstehen beide Verbindungen, und zwar das Derivat des p-Toluidins in überwiegender Menge. Phtalyl-o-Toluid (49) giebt beim Nitriren neben dem Ortho- das Paraderivat. Monokline Prismen, welche bei 107° (45) resp. 104—105 (47) schmelzen. Löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Giebt beim Diazotiren und Zersetzen des Productes mit Wasser entweder p-Kresol oder Nitroïndazol (160).

Sulfat, $(C_7H_8N_2O_2)_2 \cdot SO_4H_2$. Gelbliche Blätter.

Dinitro-o-Toluidin (50), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{NO_2}$. Dasselbe entsteht beim Behandeln von Dinitro-o-Kresoläthern mit alkoholischem Ammoniak. Gelbe Säulen oder lange, breite Tafeln, welche bei 108° schmelzen. In siedendem Alkohol fast unlöslich, in mehr als 100 Thln. siedendem Toluol löslich. Giebt keine Salze. Mit Aethylnitrit entsteht m-Dinitrotoluol.

Alkylderivate des o-Toluidins. Monamine.

Methyltoluidin, $C_6H_4CH_3NHCH_3$. Dasselbe entsteht durch Behandlung von Nitrosomethyltoluidin (51) mit Zinn und Salzsäure und, neben o-Ditolylharnstoff, beim Erhitzen von o-Tolylglycin (52) auf 200—210°. Siedet bei 207—208° (51) resp. 205—207° (52). Spec. Gew. = 0·973 bei 15°.

p-Nitrosomethyltoluidin (53), $C_6H_3CH_3NH_2\underset{3}{CH_3}\underset{4}{NO}$, durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf Methyltoluidinnitrosamin dargestellt, krystallisirt aus Benzol in moosgrünen, glänzenden Blättchen, welche bei 151° schmelzen.

m-Nitromethyltoluidin (54), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHCH_3}\underset{5}{NO_2}$, entsteht neben der Dimethylverbindung, beim Erhitzen des entsprechenden Nitro-o-Toluidins mit Jodmethyl, Aetznatron und Methylalkohol. Krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 137° schmelzenden Tafeln.

Nitrosamin, $C_6H_3CH_3NO_2N\begin{cases}NO\\CH_3\end{cases}$. Bei 65° schmelzende Krystalle.

Acetylderivat, $C_6H_3CH_3NO_2N\begin{cases}COCH_3\\CH_3\end{cases}$. Gelbliche, rhomboëdrische, bei 97° schmelzende Krystalle.

231) Hafner, Ber. 20, pag. 2535. 232) Lellmann, Ber. 17, pag. 535. 233) Wallach, Ann. 235, pag. 252 u. f. 234) Lellmann u. Klotz, Ann. 231, pag. 308 u. f. 234) Wroblewsky, Ann. 168, pag. 196. 235) Bornemann, Ber. 22, pag. 2710. 236) Neville u. Winther, Ber. 14, pag. 417. 237) Hafner, Ber. 22, pag. 2902. 238) Wroblewsky, Ann. 168, pag. 153. 239) Claus u. Steinberg, Ber. 16, pag. 913. 240) Wroblewsky, Ann. 168, pag. 185—188. 241) Pechmann, Ann. 178, pag. 216. 242) Claus u. Immel, Ann. 265, pag. 83. 243) Schäufelen, Ann. 231, pag. 178. 244) Michael u. Norton, Ber. 11, pag. 115. 245) Nölting u. Collin, Ber. 17, pag. 263. 246) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. 155, pag. 14 u. f. 247) Claus u. Davidson, Ann. 265, pag. 341 u. f. 248) Claus u. Herbabny, Ann. 265, pag. 364 u. f. 249) Hübner, Ann. 208, pag. 310. 250) Claus u. Böcher, Ann. 265, pag. 354. 251) Gattermann, Ber. 18, pag. 1482. 252) Tiemann, Ber. 3, pag. 218. 253) Beilstein, Ber. 13, pag. 242. 254) Hübner, Ann. 208, pag. 310. 255) Ders., Ann. 122, pag. 74. 256) Hepp, Ann. 215, pag. 364. 257) Erdmann, Ber. 24, pag. 2766. 258) Thomsen, Ber. 10, pag. 1582. 259) Hofmann, Ber. 5, pag. 707. 260) Hübner, Tölle u. Athenstadt, Ann. 224, pag. 336 u. f. 261) Wurster u. Roser, Ber. 12, pag. 1826. 262) Morley u. Abel, Ann. 23, pag. 313. 263) Nölting u. Stricker, Ber. 19, pag. 549. 264) Sösting, Jahresber. 1884, pag. 463. 265) Hori u. Morley, Chem. soc. 1, pag. 33; Ber. 24 (R.), pag. 629. 266) Bischoff u. Hausdörfer, Ber. 25, pag. 2321. 267) Girard etc., Ann. 140, pag. 347. 268) Buch, Ber. 17, pag. 2634. 269) Hatscheck u. Zega, Journ. pr. Chem. (2) 33, pag. 209 u. f. 270) Reichold,

p-Nitromethyltoluidin (53), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHCH_3}\underset{4}{NO_2}$, durch Oxydation des Nitrosoderivats dargestellt, bildet grüngelbe, bei 134° schmelzende Nadeln.

Dinitro-Tolylmethylnitramin (55), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{N(NO_2)(CH_3)}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{NO_2}$, entsteht beim Kochen von Dimethyl-o-Toluidin mit rauchender Salpetersäure. Blassgelbe, bei 119—120° schmelzende Krystalle. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigäther, Essigsäure, schwerer in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroläther und Salzsäure. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht Dinitro-o-Kresol. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht die Base $C_6H_2CH_3(NH_2)_2NHCH_3$, deren Chlorhydrat 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Wasser enthält.

Dimethyltoluidin (56, 57), $C_6H_4CH_3N(CH_3)_2$. Bei 183° siedende Flüssigkeit.

m-Nitrodimethyl-o-Toluidin (54), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{N(CH_3)_2}\underset{5}{NO_2}$, dessen Darstellung bei Nitromethyltoluidin erwähnt wurde, krystallisirt aus Alkohol in kleinen Tafeln oder Nadeln, welche bei 47·5° schmelzen. Es ist in heissem Wasser etwas löslich.

Trimethyltoluidinjodid (57), $C_6H_4CH_3N(CH_3)_3J$, entsteht durch wiederholtes Behandeln von o-Toluidin mit Jodmethyl und krystallisirt in grossen Nadeln.

Aethyltoluidin, $C_6H_4CH_3NHC_2H_5$. Flüssigkeit, welche bei 213—214° resp. 214—214·5° (59) siedet. Spec. Gew. = 0·9534 bei 15°.

p-Nitrosoäthyl-o-Toluidin (170), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHC_2H_5}\underset{4}{NO}$. Grüne Blättchen, welche bei 140° schmelzen.

m-Nitroäthyl-o-Toluidin (54), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHC_2H_5}\underset{5}{NO_2}$, wird analog der Methylverbindung dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in grossen, dunkelgelben, bei 98° schmelzenden Blättern.

Acetylderivat. Bei 96—97° schmelzende Prismen.

Dinitro-o-Tolylnitramin (55), $C_6H_2CH_3(NO_2)_2NNO_2C_2H_5$, analog der Methylverbindung dargestellt, bildet bei 171—172° schmelzende Krystalle.

Diäthyltoluidin, $C_6H_4CH_3N(C_2H_5)_2$. Flüssigkeit, welche bei 205—206°

Ann. 255, pag. 162. 271) BONNA, Ann. 239, pag. 55. 272) SCHÖFF, Ber. 23, pag. 1842. 273) WILLGERODT, Ber. 9, pag. 980. 274) LAUBENHEIMER, Ber. 11, pag. 1157. 275) GRÄBE, Ber. 6, pag. 464. 276) LEHNE, Ber. 13, pag. 1544. 277) LELLMANN, Ber. 15, pag. 831. 278) FISCHER u. SIEDER, Ber. 23, pag. 3798. 279) GIRARD, Bull. soc. chim. 24, pag. 120. 280) RABAUT, Bull. soc. chim. (3) 6, pag. 137; Ber. 24 (R.), pag. 963. 281) KOHLR, Ann. 241, pag. 358. 282) EMMERICH, Ann. 241, pag. 346. 283) TÄUBER, Ber. 25, pag. 1019. 284) GRETILLAT, Jahresber. 1873, pag. 698. 285) GATTERMANN u. HAGER, Ber. 17, pag. 779. 286) WÜRTZ, Ann. Suppl. 7, pag. 94. 287) DEMOLE, Ann. 173, pag. 138. 288) MINUNI, Ber. 23 (R.), pag. 488. 289) Ders., Ber. 21, pag. 1984. 290) MOORE, Ber. 22, pag. 1639. 291) Ders., Ber. 22, pag. 3187. 292) COMSTOCK u. KLEEBERG, Ber. 23 (R), pag. 659. 293) COMSTOCK u. CLOPP, Ber. 25 (R.), pag. 282. 294) BAMBERGER u. WULZ, Ber. 24, pag. 2080. 295) HÜBNER, Ann. 209, pag. 372. 296) TOBIAS, Ber. 15, pag. 2446. 297) SENIER, Ber. 18, pag. 2295. 298) PAAL u. BUSCH, Ber. 22, pag. 2695. 299) PANEBIANCO, Jahresber. 1878, pag. 678; RICHE u. BÉRARD, Ann. 129, pag. 77. 300) FISCHER, Ber. 10, pag. 959. 301) ECKENROTH u. DONNER, Ber. 23, pag. 3287. 302) TOMMASI, Bull. soc. chim. 19, pag. 400. 303) CECH, Ber. 10, pag. 878. 304) JUDSON, Ber. 3, pag. 784. 305) ABENIUS, Ber. 21, pag. 1666. 306) FLIMM, Ber. 23, pag. 59. 307) WROBLEWSKY, Ann. 168, pag. 153. 308) HÜBNER, Ann. 209, pag. 363 u. f. 309) FRIEDRICH, Ber. 11, pag. 1975. 310) NIEMENTOWSKI, Ber. 20, pag. 1876. 311) Ders., Ber. 20, pag. 1883. 312) NORTON u. LIVERMORE, Ber. 20, pag. 2268.

(59) siedet. Siedet unter 755 Millim. Druck bei 208—209° (60), unter 768 Millim. Druck bei 210° (55).

m-Nitrodiäthyltoluidin (54). Klares, gelbes Oel.

Amylennitro-o-Toluidin (171), $C_5H_9{<}^{NOH}_{NHC_6H_4CH_3}$. Dasselbe entsteht beim Erwärmen von 2 Mol. o-Toluidin, 1 Mol. Amylennitrosat und etwas Alkohol. Bei 115° schmelzende Krystalle.

Chlorhydrat. Gut ausgebildete Krystalle.

Nitrosoderivat, $C_4H_9{<}^{C(NOH)}_{N(NO)C_6H_4CH_3}$, schmilzt unter Zersetzung bei 149—150°.

Phenyltoluidin (62), $C_6H_4CH_3NHC_6H_5$. Dasselbe bildet sich neben Diphenyl- und Ditolylamin beim Erhitzen von o-Toluidin mit Anilinchlorhydrat auf 280°. Schmilzt bei 40° und siedet (162) unter 727·5 Millim. Druck bei 305°.

Dinitrophenyltoluidin (61), $C_6H_4CH_3NHC_6H_3(NO_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von o-Toluidin auf α-Chlor-m-Dinitrobenzol. Schmilzt bei 161—102°.

m-Oxyphenyl-o-Tolylamin (169), $C_6H_4CH_3NHC_6H_4OH$. Dasselbe entsteht bei 9stündigem Erhitzen von Resorcin mit 2 Mol. o-Toluidin und Chlorcalcium auf 260—280°. Bräunliches Oel, welches zwischen 370 und 375° siedet. In kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht, in kalten verdünnten Säuren langsam, rasch beim Erwärmen löslich. Die Lösungen in Alkalien werden an der Luft zersetzt. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Acridin und Hydroacridin.

Formylderivat, $C_6H_4CH_3N{<}^{C_6H_4OH}_{CHO}$. Dicke, schwach gefärbte Täfelchen, welche bei 169° schmelzen.

p-Oxyphenyl-oTolylamin (169), $C_6H_4CH_3NHC_6H_4OH$. Dasselbe entsteht bei 10stündigem Erhitzen von gleichen Gewichtstheilen Hydrochinon, o-Toluidin und Chlorcalcium auf 240—250° neben wenig Di-o-Tolyl-p-Phenylendiamin. Es krystallisirt aus einer Mischung von Benzol oder Aether mit Petroläther in weissen Blättchen, welche bei 90° schmelzen. Siedet bei 360—380° (corr.). In den meisten Lösungsmitteln und Alkalien leicht löslich. Durch Er-

---

313) GERBER, Ber. 6, pag. 446. 314) WALLACH, Ber. 13, pag. 529. 315) WALLACH u. WÜSTEN, Ber. 16, pag. 147. 316) BERNTHSEN u. TROMPETTER, Ber. 11, pag. 1759. 317) MEYER, Ber. 8, pag. 1158. 318) HÜBNER, Ann. 210, pag. 335 u. f. 319) GATTERMANN n. NEUBERG, Ber. 25, pag. 1082. 320) BERNTHSEN u. BELL, Ber. 15, pag. 3017. 321) HÜBNER, Ann. 222, pag. 73. 322) HOFMANN, Ann. 132, pag. 293. 323) HAUSHOFER, Jahresber. 1880, pag. 541. 324) LELLMANN, Ber. 15, pag. 831. 325) LEO, Ber. 10, pag. 2134. 326) BERNTHSEN u. TROMPETTER, Ber. 11, pag. 1779. 327) MÜLLER, Ber. 22, pag. 2405. 328) WANSTRAT, Ber. 6, pag. 336. 329) HOFMANN, Ber. 6, pag. 656. 330) LEVIN, Jahresber. 1882, pag. 384. 331) SELL, Ann. 127, pag. 157. 332) STEINER, Ber. 8, pag. 519. 333) TIEMANN, Ber. 24, pag. 4162. 334) PINNOW, Ber. 24, pag. 4167. 335) MICHLER, Ber. 9, pag. 710. 336) LELLMANN u. BONHÖFFER, Ber. 20, pag. 2121. 337) HAMMERICH, Ber. 25, pag. 1819. 338) WEITH, Ber. 9, pag. 821. 339) BAHR, Ber. 19, pag. 1768. 340) PERKIN, Chem. soc. 37, pag. 698. 341) MICHLER u. KELLER, Ber. 14, pag. 2184. 342) WILL u. BIELSCHOWSKI, Ber. 15, pag. 1309. 343) STEUDEMANN, Ber. 16, pag. 2335. 344) CLERMONT u. WEHRLIN, Bull. soc. chim. 26, pag. 126. 345) STAATS, Ber. 16, pag. 136. 346) WEITH, Ber. 8, pag. 1528. 347) MALY, Jahresber. 1869, pag. 536. 348) GEBHARDT, Ber. 17, pag. 3035. 349) Ders., Ber. 17, pag. 2091. 350) MIQUEL, Bull. soc. chim. 28, pag. 103. 351) Ders., Ann. chim. (5) 11, pag. 313. 352) WILL, Ber. 14, pag. 1487. 353) FREUND u. WOLF, Ber. 25, pag. 1465. 354) KLINGER, Ann. 184, pag. 285. 355) HINSBERG, Ber. 15, pag. 2691. 356) HÜBNER, Ann. 209, pag. 371. 357) GIRARD u. WILM, Ber. 8, pag. 1196. 358) TURSINI, Ber. 17, pag. 584. 359) HAMMERICH, Ber. 25, pag. 1825. 360) WISLICENUS u.

hitzen mit concentrirter Salzsäure wird es in seine Componenten gespalten. Verhält sich gegen Zinkstaub wie die m-Verbindung.

Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}NO \cdot HCl$. Feine, bläulich weisse Kryställchen.

Dimethyläther, $C_6H_4CH_3N<^{C_6H_4OCH_3}_{CH_3}$. Helles, bei 335—336° (corr.) siedendes Oel.

Formylderivat, $C_{13}H_{12}(CHO)NO$. Kurze, bei 136° schmelzende Nadeln.

Diacetylderivat, $C_{13}H_{11}(COCH_3)NO$. Prismatische, bei 106° schmelzende Nadeln.

Dibenzoylderivat, $C_{13}H_{11}(COC_6H_5)NO$. Weisse, bei 170° schmelzende Blättchen oder Nadeln.

Anisyl-o-Tolylamin (172), $C_6H_4CH_3NHCH_2C_6H_4OCH_3$, entsteht durch Reduction von Anisanhydro-o-Toluid, $C_6H_4CH_3N:CH \cdot C_6H_4OCH_3$, mit Natriumamalgam und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 55° schmelzenden Blättchen. Das Nitrosamin ist ein gelbgefärbtes Oel.

o-Ditolylamin (162), $C_6H_4CH_3NHC_6N_4CH_3$. Entsteht auch beim Erhitzen von o-Kresol, Bromzinkammoniak und Bromammonium auf 300—320°. Flüssigkeit, welche unter 727·5 Millim. Druck bei 312° siedet.

Benzyl-o-Toluidin (63), $C_6H_4CH_3NHC_2C_6H_5$, wird aus Benzylchlorid und o-Toluidin dargestellt. Bei 56—57° schmelzende Krystalle. Siedet unter 25 Millim. Druck bei 210—220°. Bildet krystallinische Salze.

Nitrosobenzyl-o-Toluidin (64), $C_6H_4\underset{1}{C}H_3NH\underset{2}{C}H_2C_6H_5\underset{5}{N}O$. Dasselbe entsteht aus Benzyltoluidin mittelst Amylnitrit und alkoholischer Salzsäure. Bei 115° schmelzende Krystalle.

Chlorhydrat, $C_{14}H_{15}N_2O \cdot HCl$. Farrnblätterartige Krystalle.

o-Nitrobenzyl-o-Toluidin (175), $C_6H_4CH_3NHCH_2C_6H_4NO_2$, entsteht durch Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf o-Toluidin in alkoholischer Lösung. Bei 96° schmelzende Krystalle. Leicht in Aether, Benzol, Alkohol und Eisessig löslich.

p-Nitrobenzyl-o-Toluidin (175), $C_6H_4CH_3NHCH_2C_6H_4NO_2$. Hellrothe, bei 93° schmelzende Nadeln.

Methylbenzyltoluidin (65), $C_6H_4CH_3N<^{CH_3}_{CH_2C_6H_5}$. Nicht basisches Oel.

SATTLER, Ber. 24. pag. 1253. 361) BISCHOFF, Ber. 24, pag. 2005. 362) ELKELES, Ann. 271, pag. 24. 363) PIUTTI, Ber. 16, pag. 1320. 364) GILL, Ber. 19, pag. 2352. 365) KÖTTNITZ, Journ. pr. Chem. (2) 6, pag. 153. 366) DEMOLE, Ann. 173, pag. 129. 367) MORLEY, Chem. soc. 41, pag. 387; Ber. 15, pag. 179. 368) WELLINGTON u. TOLLENS, Ber. 18, pag. 3302. 369) SCHIFF, Ann. 140, pag. 94. 370) WALLACH, Ann. 173, pag. 278. 371) CHAUTARD, Ann. chim. et phys. (6) 16, pag. 145; Ber. 22 (R.), pag. 561. 372) STENHOUSE, Ann. 156, pag. 203. 373) CLAISEN u. FISCHER, Ber. 20, pag. 2193. 374) LELLMANN u. DONNER, Ber. 23, pag. 166. 375) HANTZSCH u. KRAFT, Ber. 24, pag. 3520. 376) BISCHOFF u. HAUSDÖRFER, Ber. 25, pag. 2280. 377) MEYER, Ber. 8, pag. 1159. 378) HINSBERG, Ber. 21, pag. 112. 379) PAAL u. OTTEN, Ber. 23, pag. 2596. 380) PLÖCHL, Ber. 19, pag. 9. 381) SCHWEBEL, Ber. 11, pag. 1128. 382) ASCHAN, Ber. 17, pag. 420. 383) BISCHOFF u. MINTZ, Ber. 25, pag. 2352. 384) MARCKWALD, Ber. 25, pag. 2362. 385) SCHÖPFF, Ber. 22, pag. 3288. 386) LELLMANN u. STICKEL, Ber. 19, pag. 1609. 387) SÖDERBOOM u WIDMAN, Ber. 23, pag. 2189. 388) VORLÄNDER, Ber. 24, pag. 803. 389) HOFMANN, Ann. 66, pag. 144. 390) WILL, Ber. 14, pag. 1488. 391) SCHALL u. PASCHKOWETZKY, Ber. 25, pag. 2880. 392) KLASON, Journ. pr. Chem. (2) 33, pag. 249. 393) SOROKIN, Journ. pr. Chem. (2) 37, pag. 307. 394) SCHWEBEL, Ber. 10, pag. 2047. 395) CLAUS u. STAPELBERG, Ann. 274, pag. 287. 396) WIDMANN, Jonrn. pr. Chem. (2 47, pag. 355. 397) SCHRAUBE u. RÖMIG, Ber. 26, pag. 575. 398) RUDERT, Ber. 26, pag. 565. 399) STIEGLITZ, Ber. 22, pag. 3148. 400) MÜLLER, Ber 22, pag. 2405. 401) ERDMANN, Ber. 24, pag. 2766.

Diamine.

Methylendi-o-Toluidin (66), $(C_6H_4CH_3NH)_2CH_2$. Durch Einwirkung von Methylenchlorid auf o-Toluidin entstehen zwei Verbindungen obiger Zusammensetzung.

a) Rothbraunes Oel, welches oberhalb 350° unter Zersetzung siedet. Leicht löslich in Alkohol. Giebt amorphe Salze.

b) Rhombische, bei 135° schmelzende Säulen. In Alkohol schwer löslich. Die in Wasser leicht löslichen Salze sind krystallinisch und ohne Krystallwasser.

Methylendi-o-Dimethyltoluidin (57), $CH_2<\substack{CH_2C_6N_4N(CH_3)_2 \\ CH_2C_6H_4N(CH_3)_2}$, aus Formaldehyd, Dimethyl-o-Toluidin und Chlorzink dargestellt, ist ein Oel, welches unter 40 Millim. Druck bei 227—229° siedet.

Aethylen-o-Tolyldiamin (174), $C_6H_4CH_3NHC_2H_4NH_2$. Dasselbe entsteht durch dreistündiges Kochen von o-Toluidoäthylphtalimid mit dem sechsfachen Volumen Salzsäure und bildet ein bei ca. 267° siedendes Oel. In Wasser und Alkohol löslich. Zieht an der Luft Kohlensäure an.

Chlorhydrat, schmilzt bei 168—173°.

Pikrat, $C_6H_4CH_3NHC_2H_4NH_2 \cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Grüne, bei 148° schmelzende Nadeln.

Dibenzoat, $C_9H_{12}N_2(COC_6H_5)_2$. Prismatische, bei 164·5° schmelzende Nadeln.

Aethylendi-o-Toluidin, Aethylenditolyldiamin, $(C_6H_4CH_3NH)_2C_2H_4$. Zur Darstellung (68) erhitzt man 50 Grm. o-Toluidin und 25 Grm. Natriumcarbonat auf 120—125°, fügt unter Umrühren 40 Grm. Aethylenbromid hinzu und erhitzt 15 Minuten unter Umrühren auf 140°. Dann wird mit Natronlauge versetzt, mit Wasserdampf destillirt, bis verdünnte Essigsäure die übergehenden Oele nicht mehr löst, in dem Rückstand das Oel abgeschieden und aus 80 proc. Alkohol umkrystallisirt.

Neben Diäthylendi-o-Toluidin (69) entsteht die Verbindung beim Kochen von 2 Mol. Toluidin mit 1 Mol. Aethylenbromid.

Grosse Tafeln, welche bei 75—76° (69), resp. 71° (68) schmelzen. In Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in 300 Thln. siedendem Wasser (173). Chlor- und Bromhydrat sind schwer löslich.

Diäthylendi-o-Toluidin (71), $(C_6H_4CH_3N)_2(C_2H_4)_2$. Nadeln, welche bei 170—171° schmelzen. In Alkohol schwer löslich.

Propylendi-o-Toluidin (163), $C_6H_4CH_3NHCH(CH_3)CH_2—NHC_6H_4CH_3$. Dasselbe entsteht durch Kochen von 4 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Propylenbromid. Siedet unter 70 Millim. Druck zwischen 250—265°, unter 120 Millim. Druck bei 280°. Mit Acetylchlorid entsteht

Propylendiacetyltolyldiamin, $(C_6H_4CH_3NCOCH_3)_2C_3H_6$. Weisse, bei 101—102° schmelzende Krystalle.

Di-o-Tolyl-p-Phenylendiamin (169), $C_6H_4(NHC_6H_4CH_3)_2$. Dasselbe entsteht als Hauptprodukt beim Erhitzen von 1 Mol. Hydrochinon, etwas mehr als 2 Mol. Toluidin und 2 Mol. Chlorcalcium auf 280—290°. Weisse, glänzende Blättchen, welche bei 135° schmelzen. Siedet im Wasserstoffstrom bei 420°. In kaltem Alkohol, Eisessig, Aether wenig, leicht in den warmen Flüssigkeiten löslich. Unlöslich in Alkalien.

Chlorhydrat, $C_{20}H_{20}N_2 \cdot 2HCl$. Krystallinisches, zartrothes Pulver.

Dimethylderivat, $C_{20}H_{18}(CH_3)_2N_2$. Bei 385—386° siedendes Oel.

Diformylderivat, $C_{20}H_{18}(COH)_2N_2$. Bei 165° schmelzende Nädelchen.

Diacetylderivat, $C_{20}H_{18}(COCH_3)_2N_2$. Bei 189° schmelzende Nädelchen.

Dibenzoylderivat, $C_{20}H_{18}(COC_6H_5)N_2$. Bei 235° schmelzende Nadeln.

Dinitrosoderivat, $C_{20}H_{18}(NO)_2N_2$. Gelbbraune, bei 149° schmelzende Nädelchen.

o-Tolylamidine. Siehe Artikel »Amidine«.
o-Tolylguanidine. Siehe Artikel »Guanidin«.

o-Toluide anorganischer Säuren.

Di-o-Toluidophosphorsäure (398), $(C_6H_4CH_3NH)_2PO \cdot OH$. Das Chlorid, $(C_6H_4CH_3NH)_2POCl$, entsteht durch Einwirkung von überschüssigem Phosphoroxychlorid auf o-Toluidin und giebt beim Behandeln mit Wasser die Säure. Farbloses, krystallinisches Pulver, welches bei 95° schmilzt. In Aether und Chloroform wenig, in kaltem Wasser und Benzol nicht löslich. Die Salze sind krystallinisch.

o-Phosphorsäure-o-Toluid, $(C_6H_4CH_3NH)_3PO$, aus 1 Mol. Phosphoroxychlorid und 1 Mol. o-Toluidin dargestellt, bildet farblose oder schwach röthliche Blättchen und Nadeln, welche bei 225° schmelzen. Unlöslich in Wasser, verdünnter Salzsäure und Natronlauge, in Aether und Benzol kaum, in Alkohol, Eisessig, Chloroform leicht löslich.

Brom-o-Phosphorsäuretoluid, $(C_6H_3BrCH_3NH)_3PO$. Feine, bei 253° schmelzende Nadeln.

Sulfophosphorsäuretoluid, $(C_6H_4CH_3NH)_3PS$, aus Phosphorsulfochlorid und o-Toluidin dargestellt, krystallisirt in farblosen, spiessförmigen Nadeln.

o-Toluide einbasischer organischer Säuren.

Formotoluid, $C_6H_4CH_3NHCHO$. Dasselbe entsteht bei anhaltendem Kochen von o-Toluidin mit Ameisensäure und krystallisirt aus Alkohol in Tafeln, welche bei 56·6—57·5° schmelzen. Siedet etwa bei 288°. Zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in seine Componenten. Das Silbersalz (164) giebt mit Jodmethyl Methylisoformtoluid, $C_6H_4CH_3N:C\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown OCH_3\end{matrix}$, das Natriumsalz Formylmethyltoluidin, $C_6H_4CH_3N\begin{matrix}\diagup CH_3 \\ \diagdown COH\end{matrix}$.

Polymeres Formotoluid, $(C_6H_4CH_3NHCHO)_x$, entsteht beim Erhitzen von o-Toluidin und Oxalsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung. Krystallisirt aus Eisessig oder Toluol in weissen Nadeln, welche bei 211° schmelzen. In Aether und kaltem Alkohol so gut wie unlöslich, wenig in heissem Alkohol, leicht in heissem Eisessig und Toluol löslich. Wird beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 150° nicht verändert.

o-Nitrobenzylformotoluid (73), $C_6H_4CH_3N\begin{matrix}\diagup CHO \\ \diagdown CH_2C_6H_4NO_2\end{matrix}$, entsteht durch Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf Natriumformotoluid. Krystallisirt schwierig aus Alkohol in gelben, zu kugligen Aggregaten vereinigten Nadeln, welche bei 76° schmelzen.

Thioformotoluid (71), $C_6H_4CH_3NHCHS$. Zur Darstellung erwärmt man 5 Thle. Formotoluid mit 3 Thln. Phosphorpentasulfid auf höchstens 120°, behandelt mit verdünnter, kalter Natronlauge, fällt nach dem Filtriren mit Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol um. Gelbe, bei 94—96° schmelzende Nadeln von äusserst bitterem Geschmack. In Wasser nicht, in Alkohol und Aether löslich. Durch 7stündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 190° entsteht aus 2 Mol. unter Abspaltung von H_2S die Verbindung $C_{16}H_{16}N_2S$, bei 160° schmelzende Nadeln.

Acet-o-Toluid (7), $C_6H_4CH_3NHCOCH_3$. Dasselbe entsteht durch Erhitzen von o-Toluidin mit Eisessig. Lange, dem monoklinen System (74) angehörende Nadeln, welche bei 207° schmelzen. Siedet bei 296°. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 8·6 Thle. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch

etwas Kaliumbichromat kirschroth (166). Wirkt giftig und geht im thierischen Organismus in Methyloxycarbanil (165), $C_6H_4CH_3\left<\begin{smallmatrix}N\\O\end{smallmatrix}\right>COH$, über.

Chloracettoluid (75), $C_6H_4CH_3NHCOCH_2Cl$, aus Chloressigsäurechlorid und o-Toluidin dargestellt, schmilzt bei 111—112°.

Dichloracettoluid (76), $C_6H_4CH_3NHCOCHCl_2$, aus malonsaurem o-Toluidin und Phosphorpentachlorid dargestellt, krystallisirt in Nadeln.

Trichloracettoluid (77), $C_6H_4CH_3NHCOCCl_3$, aus Perchloraceton und o-Toluidin dargestellt, krystallisirt in langen, bei 66—67° schmelzenden Nadeln. Verflüchtigt sich bei 215°.

Bromacettoluid (75), $C_6H_4CH_3NHCOCH_2Br$, entsteht aus Bromessigsäurebromid und o-Toluidin. Weisse, bei 113° schmelzende Nadeln.

Acetchlortoluid, $C_6H_3ClCH_3NHCOCH_3$. 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHCOCH_3}\underset{6}{Cl}$ (168). Bei 136° schmelzende Krystalle. 2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHCOCH_3}\underset{5}{Cl}$ (78), entsteht beim Chloriren von Acettoluid. Perlmutterglänzende, bei 140° schmelzende Blättchen. 3. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHCOCH_3}\underset{4}{Cl}$ (79). Bei 130—131° schmelzende Blättchen.

Acetbromtoluid (80), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHCOCH_3}\underset{5}{Br}$, entsteht beim Bromiren von Acettoluid. Weisse, bei 156—157° schmelzende Nadeln.

Diacetdibromtoluid (81), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{N(COCH_3)_2}\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}$, entsteht aus Dibrom-o-Toluidin und Acetanhydrid. Bei 88° schmelzende Nadeln.

Bromacetdibromtoluid (81), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH(COCH_2Br)}\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}$, entsteht durch Einwirkung von Bromacetylbromid auf Dibrom-o-Toluidin (Schmp. 46 bis 47°) und durch Einwirkung von 3 Mol. Brom auf Acettoluid. Weisse, bei 207° schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit Natriumcarbonat entsteht

Glycolyldibromtoluid (81), $C_6H_2Br_2CH_3NHCOCH_2OH$. Farblose, bei 182° schmelzende Nadeln.

Acetylglycolyldibromtoluid (81), $C_6H_2Br_2CH_3NHCOCH_2OCOCH_3$, entsteht durch Kochen von Bromacetdibromtoluid mit Silberacetat. Bei 172° schmelzende Nadeln.

Acetdibromjodtoluid (38), $C_6H_2Br_2JCH_3NHCOCH_3$. Kleine, bei 121° schmelzende Nadeln.

Acetnitrotoluid, $C_6H_3NO_2CH_3NHCOCH_3$. 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHCOCH_3}\underset{6}{NO_2}$ (40) aus o-Nitro-o-Toluidin dargestellt. Bei 155·5° resp. 157·5—158° (42) schmelzende Prismen. 2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHCOCH_3}\underset{3}{NO_2}$ (43). Bei 158° schmelzende Krystallkörner. 3. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHCOCH_3}\underset{5}{NO_2}$ (44). Mikroskopische, bei 196—197° schmelzende Nadeln. 4. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHCOCH_3}\underset{4}{NO_2}$ (45). Gelblich weisse, bei 150—151° schmelzende Nädelchen.

Bromnitroacettoluid (80), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHCOCH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{Br}$. Durch Nitriren von m-Nitroacettoluid dargestellt, bildet gelbliche, bei 215° schmelzende Nadeln.

Bromdinitroacettoluid (80), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHCOCH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{Br}\underset{?}{NO_2}$. Bei 244° unter Bräunung schmelzende Nadeln.

Methylacettoluid, $C_6H_4CH_3N\left<\begin{smallmatrix}CH_3\\COCH_3\end{smallmatrix}\right.$. Schmilzt bei 55—56° und siedet bei 260° (56) resp. 250—251° (60).

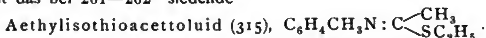
Aethylacettoluid (60), $C_6H_4CH_3N\left<\begin{smallmatrix}C_2H_5\\COCH_3\end{smallmatrix}\right.$. Siedet bei 254—256°.

Aethylendiacetylditolyldiamin (107), $(C_6H_4CH_3NCOCH_3)_2C_2H_4$, aus Aethylenditoluidin und Acetanhydrid dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 152

bis 153° schmelzenden Säulen. Löslich in kaltem Chloroform, Eisessig, Aceton und warmem Aether, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Aethylendibromacetylditolyldiamin (107), $(C_6H_4CH_3NCOCH_2Br)_2 C_2H_4$, aus Aethylenditoluidin mittelst Bromacetylbromid dargestellt, bildet farblose, bei 205° schmelzende Nadeln.

Thiacettoluid (314), $C_6H_4CH_3NHCSCH_3$. Farblose, bei 67—68 schmelzende Krystalle. Durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Aethylbromid entsteht das bei 261—262° siedende



Aethylisothioacettoluid (315), $C_6H_4CH_3N:C\begin{smallmatrix}CH_3\\SC_2H_5\end{smallmatrix}$.

Propionyl-o-Toluid (176), $C_6H_4CH_3NHCOC_2H_5$. Wird durch 6stündiges Kochen von o-Toluidin mit Propionsäure und nachheriger Destillation des Produktes dargestellt. Krystallisirt aus heissem Benzol in langen, weissen Nadeln, welche bei 87° schmelzen. Siedet unter 730 Millim. Druck bei 298 bis 299° (corr.). Wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform löslich. Wird durch Kaliumpermanganat zu o-Propionylbenzoësäure oxydirt.

Brompropionyl-o-Toluid (167), $C_6H_4CH_3NHCOCHBrCH_3$, aus Toluidin und Brompropionylbromid dargestellt, krystallisirt in feinen, verfilzten Nadeln, welche bei 131° schmelzen.

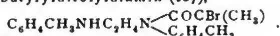
Aethylendibrompropionylditolyldiamin (107), $(C_6H_4CH_3NCOC_2H_4Br)_2C_2H_4$ aus Aethylenditolyldiamin und Brompropionylbromid dargestellt, bildet schiefwinkelige, bei 181° schmelzende Prismen.

α-Bromnormalbutyryl-o-Toluid (167), $C_6H_4CH_3NHCOCHBrCH_2CH_3$. Krystallisirt aus heissem Ligroïn in gut ausgebildeten, nadligen Aggregaten. Schmilzt bei 109°.

Aethylendibromnormalbutynylditolyldiamin (107), $(C_6H_4CH_3NCOC_3H_6Br) C_2H_4$. Scheidet sich aus Benzol als undeutlich krystallinische Masse ab, welche bei 190° schmilzt.

α-Bromisobutyryl-o-Toluid (167), $C_6H_4CH_3NHCOCBr(CH_3)_2$. Krystallisirt aus Chloroform in grösseren Spiessen, welche bei 63° schmelzen.

Aethylenbromisobutyrylditolyldiamin (107),



$$C_6H_4CH_3NHC_2H_4N\begin{smallmatrix}COCBr(CH_3)\\C_6H_4CH_3\end{smallmatrix}.$$

Bei 135—137° schmelzende Krystalle.

Aethylendibromisobutyrylditolyldiamin (107), $[C_6H_4CH_3NCOCBr(CH_3)_2]_2C_2H_4$. Farblose, rhomboëdrische, bei 172—173° schmelzende Tafeln.

α-Aethoxyisobutyryl-o-Toluid (167), $C_6H_4CH_3NHCOC(OC_2H_5)\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$. Grosse, bei 57° schmelzende Spiesse.

o-Toluide der Benzoësäure.

Benzoyl-o-Toluid, $C_6H_4CH_3NHCOC_6H_5$, entsteht aus Benzoylchlorid und o-Toluidin (187), und durch Destillation von Benzoësäure mit o-Toluidin (189). Es krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in glasglänzenden, bei 142—143° resp. 131° (189) schmelzenden Nadeln. Unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser.

Imidchlorid (188), $C_6H_4CH_3N:CClC_6H_5$, aus Phosphorpentachlorid und dem vorigen dargestellt, krystallisirt schwierig.

Benzoyl-o-Nitro-o-Toluid (40, 41, 42), $\underset{1}{C_6H_4}\underset{2}{CH_3}NO_2NH\underset{6}{C}OC_6H_5$, entsteht aus o-Nitro-o-Toluidin und Benzoylchlorid. Gelbe, dicke Nadeln. Als Schmp. wird 145—146° (40) und 167—167·5° (41) angegeben. In heissem Wasser sehr wenig, leicht in absolutem Alkohol löslich.

Thiobenzoyl-o-Toluid, $C_6H_4CH_3NHCSC_6H_5$ (190). Dasselbe bildet

sich beim Zusammenschmelzen von Benzoyl-o-Toluid mit Phosphorpentasulfid, und krystallisirt aus Benzol in schwefelgelben Krusten, welche grosse, sechseckige Säulen enthalten. Schmilzt bei 85—86°.

o-Toluide zweibasischer Säuren.

o-Tolylcarbaminsäure, $C_6H_4CH_3NHCO_2H$, ist nicht im freien Zustande bekannt. Die Aether entstehen durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthern auf o-Toluidin.

Aethyläther, Tolylurethan (84, 85, 86), $C_6H_4CH_3NHCO_2C_2H_5$. Farblose Tafeln, welche bei 45—46° schmelzen. Nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich. Mit Wasserdampf flüchtig.

p-Nitrotolylcarbaminsäureäthyläther (88), $C_6H_4\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHCO_2C_2H_5}\underset{4}{NO_2}$. Farblose, bei 137° schmelzende Nadeln.

Isobutyläther (87), $C_6H_4CH_3NHCO_2C_4H_9$. Oel, welches bei 275—278° unter Zersetzung siedet.

Phenyläther (177), $C_6H_4CH_3NHCO_2C_6H_5$, entsteht durch Erhitzen von o-Ditolylharnstoff mit Diphenylcarbonat. Bei 92° schmelzende Krystalle.

o-Tolylharnstoff (89), $C_6H_4CH_3NHCONH_2$, durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf o-Toluidinchlorhydrat dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, welche bei 185° schmelzen. Leicht in Alkohol und Aether, mässig in heissem, nicht in kaltem Wasser löslich.

Oxytolylharnstoff (178), $C_6H_4CH_2OHNHCONH_2$, entsteht aus o-Amidobenzylalkohol, Kaliumcyanat und Salzsäure und krystallisirt in vierseitigen Tafeln oder Prismen. Schmilzt gegen 180° unter Gasentwicklung. In kochendem Wasser ziemlich leicht, in Benzol, Alkohol, Aceton etc. sehr schwer löslich. Durch Kochen mit Salzsäure entsteht Phendihydroacimiacin.

Phenyltolylharnstoff (90), $C_6H_4CH_3NHCONHC_6H_6$, entsteht beim Kochen einer Lösung von Carbophenyl-o-Tolylimid in verdünntem Alkohol, und scheidet sich beim Erkalten in feinen, weissen, bei 212° schmelzenden Nadeln ab.

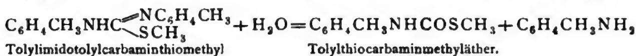
Phenyloxytolylharnstoff (178), $C_6H_4CH_2OHNHCONHC_6H_5$, aus o-Amidobenzylalkohol und Phenylisocyanat dargestellt, krystallisirt in feinen, bei 191° schmelzenden Nadeln.

Di-o-Tolylharnstoff, $C_6H_4CH_3NHCONHC_6H_4CH_3$. Derselbe entsteht durch Erhitzen von o-Toluidin mit Harnstoff (91), bei der Einwirkung von Phosgen (91) auf o-Toluidin, durch Erhitzen von o-Toluidinchlorhydrat (92) mit Cyanamid, durch Einwirkung von Wasser auf o-Tolylcarbimid (85) oder o-Toluylisonitrilchlorid (86), $C_6H_4CH_3NCCl_2$, beim Erhitzen von o-Tolylimidodiessigsäuremonotoluid (93), $CH_3C_6H_4N{<}\begin{array}{l}CH_2CONHC_6H_4CH_3\\CH_2COOH\end{array}$, mit Acetanhydrid, und durch Erhitzen von o-Toluidin mit Diphenylcarbonat (177). Weisse, seideglänzende Nadeln, leicht sublimirbar. Als Schmp. wird 243° (85), 245—246° (93), 250° (86) und 256° (94) angegeben. Unlöslich in Aether und Benzol, schwer löslich in Alkohol und kochendem Chloroform.

Dioxytolylharnstoff (178), $(C_6H_4CH_2OHNH)_2CO$, entsteht beim Erhitzen von o-Oxytolylharnstoff. Weisse, bei 108° schmelzende Nadeln.

Propylendi-o-Tolylharnstoff (163), $C_6H_4CH_3\underbrace{N - C_3H_6 - N}_{CO}C_6H_4CH_3$, aus Propylendi-o-Toluidin und Phosgen dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, bei 93° schmelzenden Prismen.

o-Tolylthiocarbaminsäure (95), $C_6H_4CH_3NHCOSH$, ist im freien Zustande nicht bekannt. Die Aether entstehen beim Erhitzen von o-Tolylimidotolylcarbaminthioalkylen mit verdünnter, 20proc. Schwefelsäure auf 130—140°, z. B.



$$C_6H_4CH_3NHC{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NC_6H_4CH_3}{\searrow SCH_3}} + H_2O = C_6H_4CH_3NHCOSCH_3 + C_6H_4CH_3NH_2$$

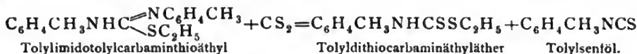
Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl — Tolylthiocarbaminmethyläther.

Methyläther, $C_6H_4CH_3NHCOSCH_3$. Bei 170° schmelzende Blättchen.

Aethyläther, $C_6H_4CH_3NHCOSC_2H_5$. Glänzende, bei 66° schmelzende Tafeln.

o-Tolylthiurethan (96), $C_6H_4CH_3N = C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow SH}{\searrow OC_2H_5}}$. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von 3 Thln. o-Tolylsenföl und 4 Thln. absolutem Alkohol auf 136°, und bildet ein auch in einer Kältemischung nicht erstarrendes Oel. Durch Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung auf die alkoholische Lösung des Urethans entsteht das Silbersalz, $C_6H_4CH_3N:C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow SAg}{\searrow OC_2H_5}}$, welches mit Jodalkylen Aether bildet. Letztere sind Oele.

o-Tolyldithiocarbaminsäure, $C_6H_4CH_3NHCSSH$. Die Salze (97) derselben entstehen bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und von basischen Hydraten auf o-Toluidin. Die Aether werden durch Einwirkung von Jodalkylen auf die Salze oder durch Erhitzen von Tolylimido-Tolylcarbaminthioalkylen (95) mit Schwefelkohlenstoff dargestellt, z. B.



$$C_6H_4CH_3NHC{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow NC_6H_4CH_3}{\searrow SC_2H_5}} + CS_2 = C_6H_4CH_3NHCSSC_2H_5 + C_6H_4CH_3NCS$$

Tolylimidotolylcarbaminthioäthyl — Tolyldithiocarbaminäthyläther — Tolylsenföl.

Bariumsalz (97), $(C_8H_8NS_2)_2Ba$. Weisse Krystallblättchen.

Nickelsalz (97), $(C_8H_8NS_2)_2Ni$. Braune Krystallnadeln.

Methyläther (97), $C_8H_8NS_2CH_3$. Weisse, bei 132° schmelzende Nadeln.

Aethyläther (95), $C_8H_8NS_2C_2H_5$. Dicke, bei 72° schmelzende Prismen.

Aethylenäther (95), $C_6H_4CH_3\underline{NCSSC_2H_4}$. Schmilzt bei 129°. Vereinigt sich mit Jodmethyl zu einem bei 151° schmelzenden Körper.

o-Tolylthioharnstoff (98), $C_6H_4CH_3NHCSNH_2$, durch Einwirkung von Ammoniak auf o-Tolylsenföl dargestellt, schmilzt bei 155°, ist leicht in siedendem Wasser, schwer in Aether löslich.

o-Tolylhydroxythioharnstoff (179), $C_6H_4CH_3NHCSNHOH$. Zur Darstellung wird o-Tolylsenföl, in der 4fachen Menge Chloroform gelöst, mit wässrigem Hydroxylamin übergossen. Lange, haarfeine, bei 92° schmelzende Nadeln. Zersetzt sich meist schon beim Trocknen. Fast unlöslich in Wasser und Chloroform, löslich in Alkohol, Aether und Kalilauge. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt.

o-Tolylbenzyloxylthioharnstoff (179), $C_6H_4CH_3NHCSNHOCH_2C_6H_5$. Bei 125° schmelzende Krystalle.

Aethyltolylthioharnstoff (98), $C_6H_4CH_3NHCSNHC_2H_5$, aus Aethylamin und o-Tolylsenföl dargestellt, krystallisirt in gelblich weissen, bei 83—84° schmelzenden Prismen. Nicht in Wasser, leicht in Aether löslich.

Diäthyltolylthioharnstoff (99), $C_6H_4CH_3NHCSN(C_2H_5)_2$. Entsteht aus Diäthylamin und o-Tolylsenföl und krystallisirt in glasglänzenden Nadeln und Prismen, welche bei 102° schmelzen.

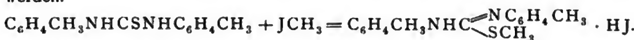
Allyltolylthioharnstoff (100), $C_6H_4CH_3NHCSNHC_3H_5$, aus Allylsenföl und o-Toluidin dargestellt, bildet weisse, perlmutterglänzende, bei 98° schmelzende Krystalle. Leicht in Alkohol, Essigsäure, Benzol und Schwefel-

kohlenstoff, schwer in Aether und Wasser löslich. Durch Erhitzen mit Salzsäure unter Druck geht er in den isomeren n-o-Tolyl-Propylen-ψ-Thioharnstoff, $CH_3 - \underset{CH_2N}{\overset{CHS}{|}} \!\!> CNH(C_7H_7)$, über. Bei 126° schmelzende Täfelchen.

Phenyltolylthioharnstoff (98), $C_6H_4CH_3NHCSNHC_6H_5$, aus Anilin und o-Tolylsenföl dargestellt, krystallisirt in langen, bei 139° schmelzenden Nadeln. In Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Methylphenylthiotolylharnstoff (99), $C_6H_4CH_3NHCSN{<}^{CH_3}_{C_6H_5}$, aus Methylanilin und o-Tolylsenföl dargestellt, krystallisirt in silberglänzenden, bei 121° schmelzenden Blättchen.

Di-o-Tolylthioharnstoff, $C_6H_4CH_3NHCSNHC_6H_4CH_3$. Derselbe entsteht durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff (101) auf o-Toluidin. Lange, weisse Nadeln. Als Schmelzpunkt wird 156° (102), 158° (92) und 165° (101) angegeben. Siedet bei 216—218°. Leicht in heissem Benzol, Eisessig und Alkohol, nicht in Wasser und Aether löslich. Durch Erhitzen mit Jodalkylen (95) entstehen die Jodhydrate der Alkylditolylthioharnstoffe, der Tolylimidotolylcarbaminthioalkyle, aus denen die freien Basen mit Natriumcarbonat abgeschieden werden.



$$C_6H_4CH_3NHCSNHC_6H_4CH_3 + JCH_3 = C_6H_4CH_3NHC{\lt}^{NC_6H_4CH_3}_{SCH_3} \cdot HJ.$$

Sie zerfallen bei der Destillation in Mercaptane und Carboditolylimid. Die Ueberführung in Tolylcarbaminthio- und dithiosäureäther wurde bei diesen besprochen.

Methyläther (95), $C_6H_4CH_3NHC{\lt}^{NC_6H_4CH_3}_{SCH_3}$. Farblose, bei 60° schmelzende Nadeln.

Aethyläther (95), $C_6H_4CH_3NHC{\lt}^{NC_6H_4CH_3}_{SC_2H_5}$. Bei 51° schmelzende Nadeln.

Aethylenäther (95), $C_6H_4CH_3N - C{\lt}^{NC_6H_4CH_3}_{SC_2H_4}$ (N und C_2H_4 verbunden). Glänzende, bei 91° schmelzende Blättchen.

o-Tolyloxaminsäure, o-Oxaltoluidsäure (69), $C_6H_4CH_3NHCOCO_2H + H_2O$. Zur Darstellung werden 30 Grm. äthyloxalsaures Kalium mit 25 Cbcm. o-Toluidin auf 180—190° erhitzt, mit Wasser ausgezogen und nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure, mit Aether ausgeschüttelt. Krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 136—137°. Leicht in Alkohol, schwieriger in Chloroform und Aether, schwer in kaltem Wasser, nicht in Ligroïn löslich. Giebt bei der Destillation mit Zinkstaub Indol

Bariumsalz, $(C_9H_8NO_3)_2Ba + H_2O$. In heissem Wasser schwer lösliche Nadeln.

Calciumsalz, $(C_9H_8NO_3)_2Ca$. Schwer lösliche Nadeln.

Silbersalz, $C_9H_8NO_3Ag$. Perlmutterglänzende, schwer lösliche Blättchen.

Tolyloxamid (103), $C_6H_4CH_3NHCOCCONH_2$. Dasselbe entsteht neben Ammoniak, o-Toluidin und Oxaltoluid beim Abdampfen von Toluidincyanid mit Eisessig. Sublimirbar

Oxaltoluid, $CH_3C_6H_4NHCOCONHC_6H_4CH_3$. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von 13·6 Grm. Diäthyloxalat (69) mit 20 Grm. o-Toluidin, oder von 2 Thln. o-Toluidin mit 1 Thl. Oxalsäure (104) auf 190° und wird am besten auf letzterem Wege dargestellt. Kleine, bei 189° (104) schmelzende Blättchen. Als Schmelzpunkt (105) wird auch 208—209° angegeben. In Alkohol schwer, leicht in Anilin löslich. Durch Nitriren entsteht ein Tetranitroderivat (104). Das Oxaltoluid ist vielleicht identisch mit dem polymeren Formotoluid vom Schmp. 211°.

Ditolylparabansäure. Bd. V, pag. 42.

Malonsäuremonotoluid (106), $C_6H_4CH_3NHCOCH_2CO_2H$. Dieselbe entsteht durch Erhitzen von o-Toluidin mit Malonsäure und krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln. Sie schmilzt unter Abgabe von Kohlensäure zwischen 138—143°. Leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser.

Bariumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba + H_2O$. In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln.

Calciumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca + 3H_2O$. Kleine, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln.

Kupfersalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu + 2H_2O$. Glänzende, grünblaue Prismen.

Aethyläther, $C_{10}H_{10}NO_3C_2H_5$. Lange, schmale, bei 73—74° schmelzende Säulen.

o-Tolylsuccinaminsäure (108), $C_6H_4CH_3NHCOC_2H_4CO_2H$. Das Bariumsalz bildet sich beim Kochen von Tolylsuccinimid mit Barytwasser und liefert durch Zersetzung mit Schwefelsäure die freie Säure. Weisse, glänzende Nadeln, welche bei 97° schmelzen. Bei höherem Erhitzen entsteht Wasser und Tolylsuccinimid.

Bariumsalz, $(C_{11}H_{12}NO_3)_2Ba + H_2O$. Körnige Krystallmasse.

Tolylsuccinamid (108), $C_6H_4CH_3NHCOC_2H_4CONH_2$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Tolylsuccinimid und krystallisirt in weissen, glänzenden, bei 160° schmelzenden Blättchen.

Tolylsuccinimid (108, 109, 110), $C_6H_4CH_3N{<}^{CO}_{CO}{>}C_2H_4$. Zur Darstellung wird 1 Mol. Bernsteinsäure mit 1 Mol. o-Toluidin destillirt. Weisse, bei 75° schmelzende Nadeln. Siedet unter 733 Millim. Druck bei 338—340°. Löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, wenig löslich in Aether.

Succintoluid (108), $C_6H_4CH_3NHCOC_2H_4CONHC_6H_4CH_3$. Zur Darstellung wird ein Gemisch von 1 Mol. Bernsteinsäure und 2 Mol. o-Toluidin erwärmt, das zugleich gebildete Tolylsuccinimid mit Wasser ausgezogen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Feine, bei 100° schmelzende Nadeln. Wenig in Wasser, leichter in heissem Alkohol löslich.

Aepfelsäuremonotoluid (180), $C_6H_4CH_3NHCOCH(OH)CH_2CO_2H$. Wird am besten durch Erhitzen von 1 Mol. Aepfelsäure mit 2 Mol. o-Toluidin dargestellt. Krystallisirt aus Alkohol in weissen, bei 178° schmelzenden Nadeln. Schwer in Aether, leicht in Alkohol löslich.

Aepfelsäureditoluid (180), $\begin{array}{l} CHOHCONHC_6H_4CH_3 \\ | \\ CH_2CONHC_6H_4CH_3 \end{array}$, entsteht neben dem folgenden durch Erhitzen von 1 Mol. Aepfelsäure mit 1 Mol. o-Toluidin. Weisse, bei 180·5—181·5° schmelzende Blättchen. In Alkohol, Aceton, Eisessig leicht, in Chloroform, Ligroïn und Aether schwer löslich.

Aepfelsäureimidtoluid (180), $\begin{array}{l} CHOHCO \\ | \\ CH_2CO \end{array}{>}NC_6H_4CH_3$. Bei 114·5—116° schmelzende Krystalle.

Weinsäureditoluid (181), $(CHOHCONHC_6H_4CH_3)_2$, durch Erhitzen von saurem weinsaurem o-Toluidin dargestellt, krystallisirt in weissen, bei 182 bis 183° schmelzenden Blättchen. In Wasser und Aether fast unlöslich, schwer in heissem Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in heissem Alkohol.

Diacetylverbindung, $[CHO(COCH_3)CONHC_6H_4CH_3]_2$, schmilzt bei 221—222°.

o-Tolylphtalaminsäure (191, 192), $C_6H_4CH_3NHCOC_6H_4CO_2H$.

Dieselbe entsteht durch längeres Kochen von Tolylphtalimid mit concentrirtem wässrigem Ammoniak und Fällen mit Salzsäure. Feine, in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln. Die Salze sind theilweise krystallinisch.

o-Tolylphtalimid (191, 192, 193), $C_6H_4<{CO \atop CO}>NC_6H_4CH_3$, entsteht beim Schmelzen molekularer Mengen o-Toluidin und Phtalsäureanhydrid. Farblose Nadeln, welche bei 179° (193) resp. 182° (191) schmelzen. Leicht in heissem Eisessig, schwer in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslich.

o-Toluidoäthylphtalimid (174), $C_6H_4<{CO \atop CO}>NC_2H_4NHC_6H_4CH_3$, wird durch Erhitzen von Bromäthylphtalimid und o-Toluidin dargestellt. Krystallisirt aus siedendem Alkohol in schwach gelb gefärbten, bei 153° schmelzenden Nadeln. Leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, schwer in kaltem Alkohol und Ligroïn, nicht in Wasser löslich.

o-Toluidoalkohole und o-Toluidoketone.

o-Toluid des Perchlormethylmercaptans (118), $C_6H_4CH_3NHSCCl_3$, entsteht durch Einwirkung von 2 Mol. Toluidin auf 1 Mol. des Mercaptans in ätherischer Lösung. Flüssig. Wird die ätherische Lösung mit 1 Mol. Kali in Alkohol gelöst versetzt, so entsteht die farblose, krystallinische Verbindung $C_6H_4CH_3NSCCl_2$, welche sich bei 134° bräunt und unter Schwärzung und Gasentwicklung schmilzt.

Phenacyl-o-Toluid (119), $C_6H_4CH_3NHCH_2COC_6H_5$. Dasselbe entsteht durch Auflösen von 1 Mol. Phenacylbromid und 2 Mol. o-Toluidin in dem doppelten Volumen Alkohol. Flache, gelbe Nadeln, welche bei 89° schmelzen. In kaltem Alkohol und Benzol ziemlich, in den warmen Flüssigkeiten sehr leicht löslich, ebenso in Aether und Schwefelkohlenstoff.

Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}NO \cdot HCl$. Farblose Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

Acetylderivat, $C_6H_4CH_3N<{CH_2COC_6H_5 \atop COCH_3}$. Weisse Nadeln oder Prismen, welche bei 92° schmelzen.

o-Toluidosäuren.

o-Toluidoessigsäure, o-Tolylglycin (98, 111, 112), $C_6H_4CH_3NH CH_2CO_2H$. Dieselbe entsteht bei 15—20 Minuten langem Kochen von Chloressigsäure, o-Toluidin und Wasser. Blättchen oder speerförmige Krystalle, welche bei 149—150° schmelzen. Die Lösung reducirt Siberlösung unter Spiegelbildung. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Methylindigblau (117).

Kupfersalz, $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu + 2H_2O$. Lange, blaugrüne Nadeln.

Calciumsalz (182), $(C_9H_{10}NO_2)_2Ca + 3H_2O$. Breite Nadeln.

Aethyläther (113), $C_6H_4CH_3NHCH_2CO_2C_2H_5$, entsteht beim Erhitzen von 100 Grm. Chloressigäther und 175 Grm. o-Toluidin auf 100°. Wasserhelles Oel, welches bei 280—282·5°, unter 746 Millim. Druck bei 281° siedet. Spec. Gew. = 1·050 bei 20°.

o-Tolylglycintoluid (112), $C_6H_4CH_3NHCH_2CONHC_6H_4CH_3$, entsteht beim Kochen von 1 Mol. Chloressigsäureäther mit 2 Mol. o-Toluidin. Speerförmige, bei 91—92° schmelzende Krystalle.

Acet-o-Tolylglycin (113), $C_6H_4CH_3N<{CH_2CO_2H \atop COCH_3}$, entsteht aus Tolylglycin und Acetanhydrid. Farblose, langgestreckte Tafeln, welche bei 210—212° schmelzen.

Chloracet-o-Tolylglycin (75), $C_6H_4CH_3N<{CH_2CO_2H \atop COCH_2Cl}$, aus Chloracetylchlorid und Tolylglycin dargestellt, krystallisirt in vierseitigen, bei 116—117° schmelzenden Tafeln. In Alkohol und warmem Benzol löslich.

Bromacet-o-Tolylglycin (75), $C_6H_4CH_3N{<}\begin{matrix}CH_2CO_2H\\COCH_2Br\end{matrix}$, analog dem vorigen aus Bromacetylbromid dargestellt, bildet vierseitige, bei 124° schmelzende Tafeln.

Glycolyl-o-Tolylglycin (114), $C_6H_4CH_3N{<}\begin{matrix}CH_2CO_2H\\COCH_2OH\end{matrix}$, entsteht beim Kochen von Chloracetyltolylglycin mit Soda. Sechsseitige Blätter oder Prismen, welche bei 143—144° schmelzen.

o-Tolylglycinyl-o-Tolylglycin (75), $C_6H_4CH_3N{<}\begin{matrix}CH_2CO_2H\\COCH_2NHC_6H_4CH_3\end{matrix}$, durch Einwirkung von Kalilauge auf Di-o-Tolyldiacidihydropiazin dargestellt, ist ein bei 129° schmelzender Körper.

o-Tolylhydantoïn (115), $C_6H_4CH_3\underbrace{NCH_2CONH}_{CO}$. Dasselbe entsteht bei zweistündigem Erhitzen von gleichen Theilen Tolylglycin und Harnstoff auf 180° und krystallisirt in strohgelben, abgerundeten Platten, welche bei 176° schmelzen. Es ist löslich in heissem Wasser, Alkalien, Ammoniak, Alkohol, heisser Salzsäure, leicht löslich in heissem Alkohol, schwer löslich in Aether, Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser. Aus der mit Barythydrat gekochten Lösung wird durch Säuren keine Hydantoïnsäure, sondern Tolylhydantoïn abgeschieden.

Di-o-Tolylhydantoïn (113), $C_6H_4CH_3\underbrace{NCH_2CON}_{CO}C_6H_4CH_3$, aus Tolylglycintoluid und Phosgen dargestellt, wird aus heisser Lösung in Chloroform durch Aether als farbloses, krystallinisches Pulver gefällt. Schmilzt unter vorheriger Erweichung bei 273—275°.

o-Tolylthiohydantoïn (183), $C_6H_4CH_3\underbrace{NCOCH_2NH}_{CS}$, durch Einwirkung von o-Tolylsenföl auf Glycocoll dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 136° schmelzenden Blättchen. In Alkohol, Benzol, Chloroform leicht, in Aether und Ligroïn schwer löslich.

o-Tolylimidodiessigsäure (116), $C_6H_3CH_3N{<}\begin{matrix}CH_2CO_2H\\CH_2CO_2H\end{matrix}$. Dieselbe entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Tolylglycin, 1 Mol. Chloressigsäure, 1½ Mol. Natriumcarbonat und wenig Wasser. Sie setzt sich aus Alkohol auf Zusatz von Ligroïn in weissen Krystallen ab, welche bei 158—162° unter Zersetzung schmelzen.

Ammoniumsalz (113), $C_6H_4CH_3N(CH_2CO_2NH_4)_2 + C_2H_5OH$. Bei 158—160° schmelzende Prismen.

Diamid (113), $C_6H_4CH_3N(CH_2CONH_2)_2$. Weisse, glänzende, bei 163—164° schmelzende Blättchen. Liefert beim Erhitzen auf 105° das

Imid (113), $C_6H_4CH_3N{<}\begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}{>}NH$, bei 145—146° schmelzende Prismen.

Monotoluid (116), $C_6H_4CH_3N{<}\begin{matrix}CH_2CONHC_6H_4CH_3\\CH_2CO_2H\end{matrix}$. Bei 146—148° schmelzende Krystalle.

Ditoluid (116), $C_6H_4CH_3N(CH_2CONHC_6H_4CH_3)_2$. Bei 149—150° schmelzende Krystalle.

Ditoluidoessigsäure (120), $(C_6H_4CH_3NH)_2CHCO_2H$. Zur Darstellung werden 4 Mol. o Toluidin mit einem Mol. Dichloressigsäure auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Masse mit gelben Krystallen durchsetzt ist, dann mit heissem Wasser ausgelaugt und das ungelöste aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Schwach gelblich gefärbte, bei 239—240° schmelzende Nädelchen. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Basen und Säuren.

Silbersalz, $(C_6H_4CH_3NH)_2CHCO_2Ag + 2AgNO_3$. Flockiger Niederschlag.

α-o-Toluidopropionsäure (121), $C_6H_4CH_3NHCH{<}^{CH_3}_{CO_2H}$. Der Aethyläther entsteht durch 2—3 stündiges Erhitzen von 5 Thln. o-Toluidin und 2 Thln. α-Brompropionsäureäther. Die Reactionsmasse wird mit Wasser behandelt und das abgeschiedene Oel durch wässriges Kali im Dampfstrom verseift. Glänzende, weisse, bei 112—115° schmelzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig. Die Säure ist voraussichtlich identisch mit der aus dem unten beschriebenen Nitril (122) dargestellten, für welche kein Schmelzpunkt angegeben ist.

Aethyläther (121), $C_6H_4CH_3NHCH{<}^{CH_3}_{CO_2C_2H_5}$. Schwach gelbes Oel, welches unter 760 Millim. Druck bei 277—278° siedet. Spec. Gew. = 1·047 bei 20°.

Acet-o-Toluidopropionsäure (121), $C_6H_4CH_3NCOCH_3CH{<}^{CH_3}_{CO_2H}$. Aus der freien Säure und Acetanhydrid dargestellt, krystallisirt in glänzend weissen, bei 177° schmelzenden Blättchen.

Amid (122), $C_6H_4CH_3NHCH{<}^{CH_3}_{CONH_2}$, entsteht durch Behandlung des Nitrils mit kaltem Vitriolöl. Mikroskopische, bei 125° schmelzende Nadeln.

Nitril (122), $C_6H_4CH_3NHCH{<}^{CH_3}_{CN}$, entsteht durch Einwirkung von o-Toluidin auf Aldehydhydrocyanid, $CH_3CH{<}^{OH}_{CN}$. Schmilzt bei 72—73°.

o-Tolylmethylthiohydantoïn (183), $C_6H_4CH_3\underbrace{NCO\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HNH}_{CS}$, aus o-Tolylsenföl und Alanin dargestellt, bildet weisse, bei 198° schmelzende Krystalle.

α-o-Toluidonormalbuttersäure (123), $C_6H_4CH_3NHCH{<}^{C_2H_5}_{CO_2H}$, durch Verseifen des Aethers dargestellt, krystallisirt in durchsichtigen, länglichen, bei 84° schmelzenden Prismen. In Ligroïn, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich, ebenso in Alkohol, Aether, Alkalien und Mineralsäuren.

Aethyläther, $C_6H_4CH_3NHCH{<}^{C_2H_5}_{CO_2H}$, aus o-Toluidin und α-Bromnormalbuttersäureäther dargestellt, siedet unter 762 Millim. Druck bei 278°. Spec. Gew. = 1·019 bei 20°.

Acetylderivat, $C_6H_4CH_3N{<}^{COCH_3}_{CHC_2H_5CO_2H}$. Undeutlich ausgebildete Krystalle, welche bei 114—116° schmelzen.

β-o-Toluidoisobuttersäure (124), $C_6H_4CH_3NHCH_2CH{<}^{CH_3}_{CO_2H}$, entsteht neben einer öligen Säure (wahrscheinlich α-Toluidoisobuttersäure) beim Verseifen des o-Toluidoisobuttersäureäthyläthers. Farblose, bei 112° schmelzende Tafeln, welche in sämmtlichen Lösungsmitteln, ausser in Ligroïn, leicht löslich sind. Bei der Destillation entsteht das

Lacton, $\begin{array}{l} \quad\quad\;\; CH_2 - CH(CH_3) - CO \\ \quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ C_7H_7 - N - CO - C_3H_6 - O \end{array}$, welches in durchsichtigen, bei 95° schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Acetyl-o-Toluidoisobuttersäure (124), $C_6H_4CH_3N{<}^{COCH_3}_{CH_2CH(CH_3)CO_2H}$. Farblose, bei 219° schmelzende Warzen. 100 Cbcm. Wasser enthalten bei 20° 0·05 Grm. Säure.

o-Toluidoisobuttersäureäthyläther (124), $C_6H_4CH_3NHC_3H_6CO_2C_2H_5$, entsteht

durch Erhitzen von α-Bromisobuttersäureäther mit o-Toluidin auf dem Wasserbade. Es bildet sich hierbei ein öliger und ein krystallinischer Aether, dessen bei 57° schmelzende Krystalle dem asymmetrischen System angehören.

o-Tolyldimethylthiohydantoïn (183), $C_6H_4CH_3NCO\overset{CH_3\ CH_3}{C}NH$ (mit $\llcorner CS \lrcorner$), aus α-Amidoisobuttersäure uud o-Tolylsenföl dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 175° schmelzenden Nadeln.

o-Tolylimidobuttersäure (125), $C_6H_4CH_3N:C{<}^{CH_3}_{CH_2CO_2H}$, krystallisirt aus Alkohol oder siedendem Wasser in prismatischen Nadeln, welche bei 110—112° schmelzen und bei 85—87° erstarren.

α-o-Toluido-α-Cyanpropionsäure (184), $C_6H_4NHC{\equiv}(CH_3)(CO_2H)(CN)$. Der Aethyläther, $C_6H_4NHC{\equiv}(CH_3)(CO_2C_2H_5)(CN)$, entsteht bei 8 stündigem Digeriren von α-Cyan-α-Oxypropionsäureäthyläther mit o-Toluidin. Weisse, bei 93° schmelzende Nädelchen. Unlöslich in Wasser, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol und kaltem Benzol löslich.

m-Nitro-p-Orthotoluidobenzoësäure (185), $\underset{1}{C_6H_3CO_2H}\underset{3}{NO_2}\overset{1}{N}HC_6H_4\underset{4}{\overset{2}{C}}H_3$. Dieselbe wird durch Erhitzen von o-Toluidin mit Bromnitrobenzoësäure und Glycerin dargestellt. Sie krystallisirt aus Alkohol in hellbraunen, bei 210—211° schmelzenden Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

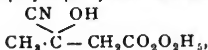
Natriumsalz, $C_{14}H_{11}N_2O_4\cdot Na + H_2O$. Dunkelrothe Nadeln.

Aethyläther, $C_{14}H_{11}N_2O_4\cdot C_2H_5$. Hellgelbe, bei 106° schmelzende Blättchen.

m-Amido-p-Orthotoluidobenzoësäure (185), $\underset{1}{C_6H_3CO_2H}\underset{3}{NO_2}$ $\overset{2}{\underset{4}{N}}HC_6N_4\overset{1}{C}H_3$, durch Erhitzen der Nitrosäure mit Schwefelammonium auf 200° dargestellt, krystallisirt in weissen, bei 167° schmelzenden Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol.

Aethyläther, $C_{14}H_{13}N_2O_2\cdot C_2H_5$. Mikroskopische, bei 115° schmelzende Nadeln.

o-Toluidobrenzweinsäureimid (126), $C_6H_4CH_3NH-\overset{CH_5}{C}-CH_2$ (beide mit CO, verbunden durch NH). Zur Darstellung desselben wird β-Cyan-β-Oxybuttersäureäthyläther,

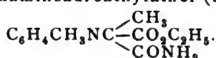


welcher durch Einwirkung von Cyankalium und Salzsäure auf Acetessigester entsteht, zunächst durch 15stündiges Digeriren, mit 1 Mol. Toluidin in ätherischer Lösung bei 90° in β-Cyan-β-o-Toluidobuttersäureäther, $CH_3-\overset{CN\ \ NHC_6H_4CH_3}{C}-CH_2-CO_2C_2H_5$, übergeführt. Dieser wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit Wasser und Alkalicarbonat ein Oel gefällt, welches in concentrirter Salzsäure gelöst wird. Es krystallisirt zunächst Toluidinchlorhydrat, dann beim Eindampfen das Imid, welches durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol gereinigt wird. Die Mutterlaugen werden zur Entfernung des Toluidins mit

Soda übersättigt, im Dampfstrom destillirt, und das Imid aus dem Rückstande mit Essigsäure gefällt.

Weisse Nadeln, welche bei 181° schmelzen. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn, schwer in heissem Wasser und Aether, leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich. Verbindet sich mit Säuren und Basen.

o-Toluidoisosuccinaminsäureäthyläther (184),



Derselbe entsteht durch Einwirkung von concentriter Schwefelsäure auf (α)-o-Toluido-α-Cyanpropionsäureäthyläther und krystallisirt in langen, durchsichtigen Nadeln. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht bei 116° schmelzende Toluidopropionsäure.

Cyanderivate des o-Toluidins.

o-Toluidincyanid (127), $\begin{matrix} C_6H_4CH_3NH - C = NH \\ | \\ C_6H_4CH_3NH - C = NH \end{matrix}$. Dasselbe entsteht beim Einleiten von Cyan in eine alkoholische Lösung von o-Toluidin und krystallisirt in glänzenden Nadeln.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_4 \cdot 2HCl$. Kleine, rechtwinklige Tafeln, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich.

Nitrat, $C_{16}H_{18}N_4 \cdot 2NO_3H$. Kleine, rechtwinkelige Tafeln.

Carbophenyl-o-Tolylimid (128), $C_6H_5N = C = NC_6H_4CH_3$. Dasselbe entsteht beim Eintragen von Quecksilberoxyd in ein erwärmtes Gemenge von Benzol und Phenyl-o-Tolylthioharnstoff. Syrup, welcher allmählich zu einer glasartigen Masse erstarrt. Erweicht bei 68° und schmilzt bei 71°. In Benzol ist der Syrup leicht, die feste Modifikation schwer löslich.

o-Tolylcyanamid (179), $C_6H_4CH_3NHCN$, entsteht durch Zersetzung von o-Tolylhydroxylthioharnstoff. Krystallisirt aus Aether in rhombischen, bei 77° schmelzenden Tafeln. Aeusserst leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich.

2-Metatoluidin, $C_6H_4\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}$. Dasselbe wurde zuerst durch Reduction von m-Nitrotoluol (7) dargestellt und kann bei vorsichtig geleiteter Operation auf diesem Wege (134) gewonnen werden. Neben m-Ditolylamin entsteht es beim Erhitzen von m-Kresol (12) mit Bromzink und Bromammonium auf 315—320°.

Zur Darstellung (129) wird m-Nitrobenzalchlorid, $C_6H_4NO_2CHCl_2$, in Alkohol gelöst, ziemlich viel Salzsäure zugesetzt, auf 10° abgekühlt, allmählich Zinkstaub eingetragen oder Zinkplatten (130) eingestellt, wobei die Temperatur 12° nicht übersteigen darf. Sobald Wasser nichts mehr fällt, wird erwärmt, und zur vollständigen Entfernung des Chlors zwei Stunden eine kräftige Wasserstoffentwicklung unterhalten, nach dem Abdampfen mit Natronlauge übersättigt und die Base im Dampfstrom abdestillirt. Um die Bildung einer bisweilen auftretenden, gelben Substanz (131) $C_{14}H_{13}N_2ClO_2$ zu vermeiden, ist vorgeschlagen (132, 133), das Gemisch nicht eher zu erwärmen, als bis sämmtliches Chlor reducirt ist.

Eigenschaften und Reactionen (135). Ungefärbtes Oel, welches bei — 13° nicht fest wird und bei 197—200° (129) resp. 202° (59) siedet. Spec. Gew. = 0·998 bei 25°. Wird die in Schwefelsäure, $SO_4H_2 + H_2O$, gelöste Base mit etwas Chromsäure versetzt, so entsteht eine gelbbraune Flüssigkeit, wird wenig Salpetersäure zu der obigen schwefelsauren Lösung hinzugefügt, so entsteht sofort eine röthliche Färbung, welche rasch durch intensives Blutroth in missfarbenes Dunkelroth übergeht. Fügt man zu der Lösung der Base in Aether das gleiche Volumen Wasser und einige Tropfen Chlorkalklösung, so wird die

Wasserschicht trübe, bräunlich gelb, die ätherische nimmt einen röthlichen Schimmer an. Wird die Aetherlösung mit dem gleichen Volumen Wasser und einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, so wird die untere Schicht schwach violett gefärbt. Um das m-Toluidin neben o-Toluidin zu erkennen resp. von demselben zu trennen, werden die Chlorhydrate (136) dargestellt, wobei der grösste Theil des o-Toluidinchlorhydrats auskrystallisirt. Die zurückbleibenden Basen werden in die Dimethylverbindungen übergeführt, diese durch Destillation getrennt oder durch Behandlung der Chlorhydrate mit Natriumnitrit das schwer lösliche salzsaure Nitrosodimethyl-m-Toluidin dargestellt.

Salze (135). Chlorhydrat, $C_7H_9N \cdot HCl$. Dünne Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 12° 96·3 Thle.; 100 Thle. Alkohol (94 %) lösen bei 9° 61·91 Thle. Salz. $(C_7H_9N \cdot HCl)_2 PtCl_4$ (129). Feine, gelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Nitrat, $C_7H_9N \cdot NO_3H$. Blassrothe, dicke, rhombische Tafeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 15·5° 16·42 Thle.; 100 Thle. 94 % Alkohol bei 15° 46·09 Thle.; 100 Thle. Aether bei 15° 0·16 Thle. Salz.

Sulfat, $(C_7H_9N)_2SO_4H_2$. Lange Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 14° 6·25 Thle.; 100 Thle. 94 % Alkohol bei 15° 0·41 Thle. Salz.

Oxalate. 1. $(C_7H_9N)_2C_2H_4O_2$. Unbeständige, rhombische Blättchen. 2. $(C_7H_9N)_2 \cdot (C_2H_4O_2)_2$. Rhombische Blättchen. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 1·45 Thle.; 100 Thle. 94 % Alkohol bei 14° 0·96 Thle. und 100 Thle. Aether bei 15·5° 0·128 Thle. Salz. 3. $C_7H_9N \cdot C_2H_4O_2$. Seideglänzende Nadeln. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 2·65 Thle.; 100 Thle. 94 % Alkohol bei 15° 1·77 Thle. und 100 Thle. Aether bei 15° 0·13 Thle. Salz.

Jodwismuth-m-Toluidin (137), $C_7H_9NJH \cdot BiJ_3$. Bräunliche Krystalle.

Ferrocyanhydrat (16), $(C_7H_9N)_4 \cdot C_6H_4FeN_6$.

Substitutionsprodukte des m-Toluidins.

Chlor-m-Toluidin, $C_6H_3ClCH_3NH_2$. 1. $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{3}{N}H_2\underset{6}{Cl}$ (194), entsteht durch Reduction des bei 44° schmelzenden Nitrochlortoluols. Farblose, glänzende Krystallnadeln, welche bei 83° schmelzen. Siedet unter 715 Millim. Druck bei 239°.

Chlorhydrat, $C_7H_8ClN \cdot HCl$. Feine Nadeln.

Nitrat, $C_7H_8ClN \cdot NO_3H$. Breite, bei 164° schmelzende Nadeln.

Sulfat (195), $(C_7H_8ClN)_2SO_4H_2$. In Wasser schwer löslich.

2. $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{3}{N}H_2\underset{5}{Cl}$ (196), entsteht durch Reduction des bei 55° schmelzenden Nitrotoluols. Basisches, nicht erstarrendes Oel, welches unter 730 Millim. Druck bei 242° siedet.

Chlorhydrat, $C_7H_8ClN \cdot HCl$. Nadeln.

Nitrat, $C_7H_8ClN \cdot NO_3H$. Bei 198° schmelzende Nadeln.

3. $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{3}{N}H_2\underset{4}{Cl}$ (21, 138) entsteht durch Reduction von p-Chlor-m-Nitrotoluidin und krystallisirt aus Wasser in dünnen, bei 28°, resp. 29–30° schmelzenden Blättern. Siedet bei 230°.

Chlorhydrat, $C_7H_8ClN \cdot HCl$. Farblose Täfelchen.

Trichlortoluidin, $C_6H\underset{1}{C}H_3\underset{2}{Cl}\underset{3}{N}H_2\underset{4}{Cl}\underset{6}{Cl}$(?). Wird durch Reduction von Nitrotrichlortoluol dargestellt Nadeln. Als Schmp. wird 91° (139) und 94—95° (24) angegeben.

Brom-m-Toluidin, $C_6H_3BrCH_3NH_2$. 1. $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{3}{N}H_2\underset{6}{Br}$ (36). Dasselbe entsteht beim Bromiren von m-Acettoluidin und durch Reduction von o-Brom-m-Nitrotoluol (Schmp. 76·3). Bei 78·4–78·8° schmelzende Krystalle. Liefert mit Aethylnitrit o-Bromtoluol.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{5}{Br}$ (36, 140). Dasselbe entsteht durch Reduction von m-Brom-m-Nitrotoluol (Schmp. 81·4—81·8°). Es schmilzt bei 35—36° und siedet bei 255—260°. Spec. Gew. = 1·1442 bei 19°. Wird durch Natriumamalgam in m-Toluidin umgewandelt. Salze (140).

Chlorhydrat, $C_7H_8BrN \cdot HCl$. Perlmutterglänzende Tafeln.

Nitrat, $C_7H_8BrN \cdot NO_3H$. Lange Nadeln. 1000 Thle. Wasser lösen bei 13° 24·9 Thle. Salz.

Sulfat, $(C_7H_8BrN)_2SO_4H_2$. Perlmutterglänzende Tafeln.

3. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{Br}$ entsteht durch Reduction von m-Nitro-p-Bromtoluol (Schmp. 31—32°). Krystalle, deren Schmp. zu 30·6—32° (36), 67° (141) und 75° (30) angegeben wird.

Dibromtoluidin, $C_6H_2Br_2CH_3NH_2$. 1. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{3}{NH_2}\underset{6}{Br}$ (36). Dasselbe entsteht neben $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{Br}\underset{6}{Br}$ beim Bromiren von Acet-m-Toluidin. Schmilzt bei 33—35°. Giebt mit Aethylnitrit flüssiges Dibromtoluol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{3}{Br}$.

2. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{3}{NH_2}\underset{5}{Br}$ (142), entsteht durch Reduction des entsprechenden Dibromnitrotoluols (Schmp. 69·5—70·2°) und schmilzt bei 72·4—73·1°.

3. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{5}{Br}\underset{6}{Br}$ (36). Dasselbe entsteht durch Reduction des entsprechenden Dibromnitrotoluols (Schmp. 105·4°). Schmilzt bei 86·4°. Giebt mit Aethylnitrit bei 27·4—27·8° schmelzendes Dibromtoluol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{3}{Br}$.

4. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{Br}\underset{6}{Br}$ (36). Dasselbe entsteht neben 1 beim Bromiren von Acet-m-toluidin. Schmilzt bei 74·5—75·5°.

5. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{Br}\underset{5}{Br}$ (142). Dasselbe entsteht durch Reduction des entsprechenden Dibromnitrotoluols (Schmp. 62—63·5°). Lange, farblose Nadeln oder Prismen, welche bei 58—59° schmelzen.

Tribromtoluidin, $C_6H \cdot Br_3CH_3NH_2$. 1. $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{3}{NH_2}\underset{5}{Br}\underset{6}{Br}$ (142), durch Bromiren von (3) Dibromtoluidin dargestellt, schmilzt bei 93—94°.

2. $C_6H \cdot \underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{Br}\underset{6}{Br}$ (142, 143), durch Einwirkung von Brom auf salzsaures m-Toluidin dargestellt, krystallisirt in langen Nadeln. Als Schmp. wird 97° (143) und 100—101·60° (142) angegeben. Giebt mit Aethylnitrit bei 66° schmelzendes Tribromtoluol, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{4}{Br}\underset{6}{Br}$.

3. $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{Br}\underset{5}{Br}\underset{6}{Br}$ (142), entsteht durch Bromiren von (5) Dibromtoluidin. Schmilzt bei 96—96·8°.

Tetrabromtoluidin (142), $C_6\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{Br}\underset{5}{Br}\underset{6}{Br}$, entsteht durch Bromiren des bei 35—37° schmelzenden Brom-m-Toluidins. Weisser, bei 223 bis 224° schmelzender, in Alkohol nicht sehr löslicher Niederschlag.

Jod-m-Toluidin, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{J}$ (144). Dasselbe entsteht durch Reduction von nitrirtem p-Jodtoluidin und ist wahrscheinlich ein Abkömmling des m-Toluidins. Farblose Nadeln oder Blättchen, welche bei 188—189° schmelzen. Leicht in Alkohol, nicht in Wasser löslich.

Chlorhydrat, $C_7H_8JN \cdot HCl$. Zugespitzte Nadeln.

Nitrat, $C_7H_8JN \cdot NO_3H$. Blättchen.

Sulfat, $C_7H_8JN \cdot SO_4H_2$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Nitroso-m-Toluidin (39), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{6}{NO}$, wird wie die Orthoverbindung dargestellt. Krystallisirt aus Benzol in stahlblauschillernden, federartigen Nadeln,

welche im durchfallenden Lichte grün erscheinen und bei 178° schmelzen. In Wasser wenig, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, fast nicht in Ligroïn löslich. Giebt dasselbe Toluchinon wie die Orthoverbindung.

Nitro-m-Toluidin, $C_6H_3NO_2CH_3NH_2$. 1. o-Nitro-m-Toluidin (44, 145), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{6}{NO_2}$. Dasselbe wird durch Nitriren von m-Acettoluidin und Zerlegen der Verbindung mit 1 Mol. alkoholischem Kali dargestellt. Beim Nitriren (197) von m-Toluidin in Eisessig und Schwefelsäure entsteht es neben den beiden Isomeren 2 und 4. Feine, safrangelbe Nadeln, welche bei 133—134° resp. 137—138° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in kochendem Wasser und in Säuren. Bildet wenig beständige Salze. Mit Aethylnitrit entsteht o-Nitrotoluol.

Bromnitrotoluidin (146), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{5}{Br}\underset{6}{NO_2}$. Dasselbe entsteht durch Nitriren des entsprechenden (2) Bromtoluidins. Schmilzt bei 87—88°. Giebt mit Aethylnitrit Bromnitrotoluol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{Br}$.

2. o-Nitro-m-Toluidin, (48), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{NH_2}$. Dasselbe entsteht durch Reduction des entsprechenden Dinitrotoluols. Gelbe, bei 53° schmelzende Nadeln. Leicht in Alkohol, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Giebt mit Aethylnitrit o-Nitrotoluol.

Chlorhydrat, $C_7H_8N_2O_2 \cdot HCl$. Büschelförmig vereinigte Nadeln.

Sulfat, $(C_7H_8N_2O_2)_2 \cdot SO_4H_2$, Tafeln.

Bromnitrotoluidin (36), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{NH_2}\underset{6}{Br}$, entsteht neben $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{Br}$, beim Nitriren von o-Brom-m-Acettoluid. Orangerothe, bei 102—103° schmelzende Nadeln.

3. m-Nitro-m-Toluidin, (147, 148) $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{5}{NO_2}$. Dasselbe bildet sich beim Behandeln des entsprechenden Dinitrotoluols mit Schwefelammonium und krystallisirt in gelb- oder braunrothen Nadeln, welche bei 98—98·4° schmelzen. Leicht in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Aether, sehr schwer in kaltem Wasser löslich.

4. p-Nitro-m-Toluidin, (198), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NO_2}$ entsteht beim Erhitzen des entsprechenden Nitrokresyläthers mit wässrigem Ammoniak auf 140 bis 150°. Goldgelbe, bei 109° schmelzende Blättchen oder Nadeln. Es ist in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer löslich. Mit Wasserdampf flüchtig. Wird durch Aethylnitrit in p-Nitrotoluol umgewandelt.

o-Brom-p-Nitro-m-Toluidin, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{Br}$ (36), dessen Bildung schon beschrieben wurde, krystallisirt in dunkelgelben bis braunen Nadeln, welche bei 179—181° schmelzen. Giebt beim Bromiren

Dibromnitrotoluidin (36), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{Br}$, dunkelbraune, bei 124° schmelzende Nadeln.

Dinitro-m-Toluidin (198, 199), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$, durch Erhitzen des entsprechenden Kresyläthers mit wässrigem Ammoniak dargestellt, bildet gelbe, bei 195° schmelzende Krystalle. In Alkohol und Benzol selbst in der Wärme wenig löslich. Durch Entfernung des Amids entsteht bei 70° schmelzendes Dinitrotoluol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$.

Trinitro-m-Toluidin, $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Trinitrokresyläther (149, 198) und

krystallisirt in kleinen, würfelähnlichen Krystallen. Schmilzt bei 136°. Leicht in Alkohol und Aether löslich. Schwache Säure, löst sich als solche in Alkalien, Barytwasser etc.

Alkylderivate des m-Toluidins.

Methyltoluidin (51), $C_6H_4CH_3NHCH_3$. Dasselbe entsteht neben Dimethyltoluidin bei der Einwirkung von Jodmethyl auf m-Toluidin. Farblose, bei 206—207° siedende Flüssigkeit.

Trinitrokresylmethylnitramin (55), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{N(NO)(CH_3)}\underset{4}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$, entsteht durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure auf Dimethyl m-Toluidin. Farblose, bei 102° schmelzende Krystalle. Löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und kochendem Alkohol, wenig in Ligroïn. Entwickelt beim Kochen mit Natriumcarbonat Methylamin.

Dimethyltoluidin, (51), $C_6H_4CH_3N(CH_3)_2$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf m-Toluidin oder durch Destillation von Trimethyltoluidinhydrat. Als Siedep. wird 206—208° (51), 208 und 215° angegeben.

Bromdimethyltoluidin (150), $C_6H_3BrCH_3N(CH_3)_2$, wird durch Einwirkung von Brom auf Dimethyltoluidinchlorhydrat dargestellt und krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 98° schmelzenden Blättchen. Siedet bei 276°. In Benzol, Ligroïn etc. in jedem Verhältniss löslich.

Nitrosodimethyltoluidin (150), $C_6H_3CH_3NON(CH_3)_2$.

Zur Darstellung werden 10 Grm. Dimethyltoluidin in 20 Grm. Salzsäure und 30 Grm. Wasser gelöst, unter Abkühlung die berechnete Menge Natriumnitrit zugefügt, das Chlorhydrat mit Wasser, dann mit salzsäurehaltigem Alkohol gewaschen und mit Sodalösung zerlegt.

Grüne Nadeln oder Blättchen, welche bei 92° schmelzen. In Aether, Benzol und Chloroform mit intensiv grüner Farbe löslich. Es zeigt die LIBERMANN'sche Nitrosoreaction nicht. Durch siedende Natronlauge entsteht Methylamin und Nitrokresol. Mit Anilin, o-Toluidin etc. entstehen stahlblaue Doppelverbindungen.

Chlorhydrat, $C_9H_{12}N_2O \cdot HCl$. Hellgelbe bis grüngelbe Nadeln.

Nitrodimethyltoluidin (150), $C_6H_3CH_3NO_2N(CH_3)_2$. Entsteht durch Oxydation des vorigen mit Kaliumpermanganat. Lange, gelbe, bei 84° schmelzende Nadeln.

Dinitrodimethyltoluidin (150), $C_6H_3CH_3(NO_2)_2N(CH_3)_2$. Es sind zwei Isomere bekannt. Versetzt man die Lösung von Dimethyltoluidin in der 3—12fachen Menge Eisessig mit 1 Mol. Salpetersäure, so entsteht ein in gelben Nadeln krystallisirendes, bei 107° schmelzendes Dinitrodimethyltoluidin. Dasselbe entsteht in geringer Menge neben einem bei 168° schmelzenden Isomeren beim Nitriren von Dimethyltoluidin mit verdünnter Salpetersäure oder kalter Salpeter- und Schwefelsäure.

Trimethyltoluidinhydrat. Die Platinverbindung, $[C_7H_7N(CH_3)_3Cl]_2 \cdot PtCl_4$, krystallisirt in kleinen, gelben Würfelchen.

Aethyltoluidin (59), $C_6H_4CH_3NHC_2H_5$. Siedet bei 221—222°.

Diäthyltoluidin (59), $C_6H_4CH_3N(C_2H_5)_2$. Siedet bei 231—231·5°.

Phenyltoluidin (152), $C_6H_4CH_3NHC_6H_5$, durch Glühen von Phenyl-m-Oxytolylamin mit Zinkstaub dargestellt, ist ein röthliches, bei 300—305° siedendes Oel.

Phenylnitrotolylamin (397), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NHC_6H_5}\underset{4}{NO_2}$, aus der Sulfonsäure dargestellt, krystallisirt in breiten, gelbrothen Blättern, welche bei 110° schmelzen.

Phenyl-m-Oxytolylamin, $C_6H_3CH_3OHNHC_6H_5$. Siehe Bd. 8, pag. 622.

m-Ditolylamin (2, 152), $C_6H_4CH_3NHC_6H_4CH_3$, entsteht beim Erhitzen

von m-Kresol mit Chlorzinkammoniak und Salmiak. Hellgelbes, dickes Oel, welches bei 321—324° siedet und bei —12° nicht fest wird.

Benzyltoluidin (64), $C_6H_4CH_3NHCH_2C_6H_5$. Bei 300° siedendes Oel.

Nitrosobenzyltoluidin (64), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NHCH_2C_6H_5}\underset{6}{NO}$, durch Einwirkung von Amylnitrit und alkoholischer Salzsäure auf das vorige dargestellt, schmilzt bei 121°.

m-Toluide ein- und mehrbasischer Säuren.

Formo-m-Toluid (200), $C_6H_4CH_3NHCHO$. Dasselbe entsteht bei mehrstündigem Kochen von m-Toluidin mit etwas mehr als der berechneten Menge Ameisensäure. Es siedet unter 724 Millim. Druck bei ca. 278—290° und wird bei —18° nicht fest. Beim Nitriren wird die Formylgruppe eliminirt und m-Nitrotoluidin gebildet.

Acet-m-Toluid (153), $C_6H_4CH_3NHCOCH_3$. Lange, bei 65·5° schmelzende Nadeln. Siedet bei 303°. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 0·44 Thle. Toluid. Im thierischen Organismus geht es hauptsächlich in m-Acetylbenzoësäure (165) über.

Dichloracettoluid (76), $C_6H_4CH_3NHCOCHCl_2$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf saures malonsaures m-Toluidin und krystallisirt aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol in seideglänzenden, bei 98—100° schmelzenden Blättchen. Sublimirbar.

Acet-o-Chlortoluid (194), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NHCOCH_3}\underset{6}{Cl}$. Bei 89° schmelzende Blättchen.

Acet-m-Chlortoluid (196), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NHCOCH_3}\underset{5}{Cl}$. Bei 146° schmelzende Nadeln.

Acet-p-Chlortoluid (79, 154), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NHCOCH_3}\underset{4}{Cl}$. Lange bei 96° schmelzende Nadeln.

Acettrichlortoluid (155), $C_6HCH_3Cl_3NHCOCH_3$. Bei 190—191° schmelzende Nadeln.

Acetbromtoluid (36), $C_6H_3BrCH_3NHCOCH_3$. 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NHCOCH_3}\underset{5}{Br}$. Schmilzt bei 167—168°.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NHCOCH_3}\underset{4}{Br}$. Schmilzt bei 113·7—114·6°.

Acetdibromtoluid, $C_6H_2Br_2CH_3NHCOCH_3$. 1. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{3}{NHCOCH_3}\underset{5}{Br}$ (142). Schmilzt bei 144—145°.

2. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NHCOCH_3}\underset{5}{Br}\underset{6}{Br}$ (36). Schmilzt bei 204—205°.

3. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NHCOCH_3}\underset{4}{Br}\underset{6}{Br}$ (39). Schmilzt bei 168—168·5°.

4. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NHCOCH_3}\underset{4}{Br}\underset{5}{Br}$ (142). Schmilzt bei 162—163°.

Acettribromtoluid (142), $C_6HBr_3CH_3NHCOCH_3$. 1. $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{3}{NHCOCH_3}\underset{5}{Br}\underset{6}{Br}$. Schmilzt bei 179—181°.

2. $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NHCOCH_3}\underset{4}{Br}\underset{5}{Br}\underset{6}{Br}$. Bei 171—173° schmelzende Nadeln.

Acetnitrotoluid $C_6H_3NO_2CH_3NH\cdot COCH_3$. 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NHCOCH_3}\underset{6}{NO_2}$ (44, 145), durch Nitriren von m-Acettoluid dargestellt, schmilzt bei 102°.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NO_2}\underset{3}{NHCOCH}$ (48, 145)$_3$. Bei 136° schmelzende Nadeln.

Methylacettoluid (51), $C_6H_4CH_3N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown COCH_3\end{matrix}$, aus Methyltoluidin und Acetanhydrid dargestellt, schmilzt bei 66°. In heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich.

Acet-m-Ditolylamin (89), $C_6H_4CH_3N\langle{}^{C_6H_4CH_3}_{COCH_3}$. Farblose, bei 43° schmelzende Tafeln. Siedet unter 300 Millim. Druck unzersetzt bei 324°.

Benzoyl-m-Toluid (188), $C_6H_4CH_3NHCOC_6H_5$, aus m-Toluidin und Benzoylchlorid entstehend, bildet bei 125° schmelzende Krystalle.

m-Tolylurethan (89), $C_6H_4CH_3NHCO_2C_2H_5$. Bei —47° noch nicht erstarrendes Oel.

m-Tolylharnstoff (156, 157), $C_6H_4CH_3NHCONH_2$, aus m-Toluidinchlorhydrat und Kaliumcyanat dargestellt, krystallisirt aus Wasser in Blättchen. Schmilzt bei 142°.

Phenyl-m-Tolylharnstoff (134), $C_6H_4CH_3NHCONHC_6H_5$, entsteht aus Phenylisocyanat und m-Toluidin. Farblose, bei 165° schmelzende Nadeln.

Di-m-Tolylharnstoff (89), $CO{}^{NHC_6H_4CH_3}_{NHC_6H_4CH_3}$, durch Erhitzen von m-Tolylurethan dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 217° schmelzenden Nadeln.

o-Dichlor-di-m-Tolylharnstoff (195), $(\underset{1}{C_6H_3}\underset{3}{CH_3}\underset{6}{NHCl})_2CO$. Kleine, bei 271° schmelzende Blättchen.

Tolylthiurethan (96), $C_6H_4CH_3N=C\langle{}^{SH}_{OC_2H_5}$, wird wie die Orthoverbindung dargestellt und schmilzt bei 67—68°. Der aus dem Silbersalz, $C_{10}H_{12}NSOAg$, mittelst Jodäthyl dargestellte

Aethyläther, $C_6H_4CH_3N:C\langle{}^{SC_2H_5}_{OC_2H_5}$, ist flüssig.

m-Tolylthiocarbaminsäure (158), $C_6H_4CH_3NHCSSH$. Dieselbe ist nicht im freien Zustande bekannt. Die Salze werden durch Erhitzen von alkoholischem Schwefelkohlenstoff, m-Toluidin und Metalloxyden dargestellt.

Bariumsalz, $(C_6H_4CH_3NHCSS)_2Ba$. Weisse Krystallnädelchen.

Nickelsalz, $(C_6H_4CH_3NHCSS)_2Ni$. Gelbbraune Blättchen.

Methyläther, $C_6H_4CH_3NHSSCH_3$. Weisse, bei 89° schmelzende Nadeln.

Tolylthioharnstoff (159), $C_6H_4CH_3NHCSNH_2$, entsteht beim Einleiten von Ammoniak in die ätherische Lösung von m-Tolylsenföl. Farblose, bei 103° schmelzende Prismen. In Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser mässig in kaltem wenig löslich.

Di-m-Tolylthioharnstoff (159), $C_6H_4CH_3NHCSNHC_6H_4CH_3$, durch Erhitzen von m-Toluidin mit alkoholischem Schwefelkohlenstoff dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 122° schmelzenden Nadeln. Leicht in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, fast nicht in siedendem Wasser löslich.

o-Dichlor-di-m-Tolylthioharnstoff (195), $(\underset{1}{C_6H_3}\underset{3}{CH_3}\underset{6}{NHCl})CS$. Seideglänzende, bei 177° schmelzende Nadeln.

Oxaltoluid (103), $C_6H_4CH_3NHCOCONHC_6H_4CH_3$, aus m-Toluidincyanid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 131° schmelzenden Blättchen.

Malontoluidsäure (106), $C_6H_4CH_3COCH_2CO_2H$, wird wie die Orthoverbindung dargestellt und krystallisirt in grossen, glänzenden, bei 99—101° schmelzenden Blättern.

m-Toluidoessigsäure, m-Tolylglycin (130), $C_6H_4CH_3NHCH_2CO_2H$. Dieselbe entsteht beim Erwärmen einer ätherischen Lösung von 2 Mol. Toluidin und 1 Mol. Chloressigsäure. Feste Masse.

Kupfersalz, $(C_9H_{10}NO_2)_2Cu + 2H_2O$. Grasgrüne, glänzende Schuppen.

Aethyläther, $C_6H_4CH_3NHCH_2CO_2C_2H_5$, aus Aethylchloracetat und m-Toluidin dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in flachen, abgestumpften, bei 68° schmelzenden Platten. Leicht in Alkohol, Aether und Salzsäure, schwer in heissem Wasser löslich.

m-Tolylphtalimid (191), $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle NC_6H_4CH_3$. Wie die o-Verbindung dargestellt. Kleine, bei 153° schmelzende Nadeln. Leicht in heissem Eissessig, schwer in Alkohol und Aether löslich.

m-Toluidincyanid (103), $\begin{matrix} C_6H_4CH_3NH - C = NH \\ | \\ C_6H_4CH_3NH - C = NH \end{matrix}$, analog der Orthoverbindung dargestellt, krystallisirt in rhombischen, bei 200° schmelzenden Tafeln.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_4 \cdot 2HCl$. Mikroskopische Tafeln.

Nitrat, $C_{16}H_{18}N_4 \cdot (NO_3H)_2$ In Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

p-Toluidin, $C_6H_4\underset{1}{C}H_3\underset{4}{N}H_2$. Dasselbe entsteht durch Reduction von p-Nitrotoluol, von p-Nitrobenzylchlorid (201), durch Erhitzen von Methylanilinchlorhydrat (202, 208) auf 350° neben Metaxylidin und Mesidin und durch Erhitzen von Parakresol (2) mit dem dreifachen Gewicht Bromzinkammoniak und gleichem Gewicht Bromammonium auf 300—310°; in letzterem Falle neben p-Ditolylamin.

Darstellung. Reines p-Toluidin wird durch Reduction von reinem p-Nitrotoluol oder p-Nitrobenzylchlorid gewonnen. In letzterem Falle wird die Reduction mit Zink, Zinn oder Eisen und Salzsäure ausgeführt. Dieselbe kann in alkoholischer Lösung erfolgen oder man operirt mit dem fein zerriebenen Chlorid. Enthält das als Ausgangsmaterial dienende p-Nitrotoluol o-Nitrotoluol und Nitrobenzol, so ist die entstandene Base von o-Toluidin und Anilin zu trennen, wozu verschiedene Wege angegeben sind. 1. Man destillirt (203) das Basengemisch und bringt das zwischen 195 und 205° übergehende in eine Kältemischung, befreit das feste p-Toluidin durch Pressen von den flüssigen Basen und krystallisirt aus Ligroïn um. 2. Die Basen (204) werden in Sulfate umgewandelt, 1 Thl. des Sulfatgemisches wird 4—5 Stunden mit ½ Thl. Schwefelsäure auf 170—175° erhitzt, wobei nur o-Toluidin und Anilin in Sulfonsäuren übergehen. Aus dem mit Kalk alkalisch gemachten Produkt wird das p-Toluidin mit Wasserdampf abgetrieben. Die Sulfonsäuren des o-Toluidins und Anilins können durch vorsichtige trockne Destillation wieder in die Basen übergeführt werden. 3. Zur Trennung von Anilin löst man 1 Thl. in ½ Thle. Oxalsäure (205) und 4 Thln. siedendem Wasser, kühlt auf 80° ab und filtrirt das ausgeschiedene p-Toluidinoxalat ab. Man kann auch die verschiedene Löslichkeit der Acetylverbindungen (206) benutzen. 4. Zur Trennung von o-Toluidin (207) wird das Gemisch der Chlorhydrate mit Natriumnitrit diazotirt, wobei zuerst nur das o-Toluidin in Diazoamido resp. Amidoazotoluol umgewandelt wird. Die Trennung der Azoverbindung von dem p-Toluidin erfolgt durch Abtreibung des letzteren aus dem alkalisch gemachten Reactionsprodukt, durch Ausziehen des p-Toluidins mit Salzsäure oder durch Ueberführung des Gemisches in die Sulfate, wobei das o-Amidoazotoluolsulfat unlöslich zurückbleibt.

Eigenschaften. p-Toluidin krystallisirt aus wässerigem Alkohol in farblosen Blättern, welche bei 45° (209) schmelzen. Es siedet bei 198° (59), Spec. Gew. = 1·046 (210). Latente Schmelzwärme = 35·789 Cal. (211). Das elektrische Leitungsvermögen ist von Bartoli (212) bestimmt. 1 Thl. Base löst sich bei 115° in 285 Thln. Wasser. Beim Erhitzen des Chlorhydrats mit Methylalkohol auf 250—300° entstehen 1-, 3-, 4-Metaxylidin und Mesidin. Gegen Dichloressigsäure verhält sich das p-Toluidin abweichend vom o-Toluidin. Es entsteht keine Ditoluidoessigsäure, sondern p-Tolylisatin-p-Tolylimid (213). Mit Chlorkalk entsteht keine Farbenreaction. Die in Schwefelsäure ($SO_4H_2 + H_2O$) gelöste Base (3) giebt auf Zusatz von Chromsäuren, in derselben Schwefelsäure gelöst, eine gelb-

liche Färbung. Giebt man zur Lösung der Base in $SO_4H_2 + H_2O$ etwas Salpetersäure (31), so färbt sich die Flüssigkeit tiefblau, nach einer Minute violett, dann roth und nach Stunden braun. Bei Gegenwart von Anilin oder o-Toluidin wird die Lösung nicht blau, sondern roth. Die quantitative Bestimmung des p-Toluidins erfolgt mittelst einer ätherischen Oxalsäurelösung (4).

Salze des p-Toluidins. Chlorhydrat (3, 7), $C_7H_9N \cdot HCl$. Weisse Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 11° 22·9 Thle., 100 Thle. 89 proc. Alkohol bei 17° 25 Thle. Salz. $(C_7H_9NHCl)_2 \cdot SnCl_4$ (218). Grosse, monokline Krystalle. $(C_7H_9NHCl)_2 \cdot ZnCl_2$ (224). $(C_7H_9NHCl)_2PtCl_4$. Gelbes Salz. $(C_7H_9NHCl)_2 \cdot CuCl_2$. Goldgelbe Krystalle.

Bromhydrat (217), $C_7H_9N \cdot HBr$. Weisse Blätter.

Jodhydrat (217), $C_7H_9N \cdot HJ$. Blätter. $(C_7H_9N \cdot HJ)BiJ_3$. Rothe glänzende Blätter (216).

Nitrat (7), $C_7H_9N \cdot NO_3H$. Lange, glasglänzende Spiesse. 100 Thle. Wasser lösen bei 23·5° 17·5 Thle., 100 Thle. 89 proc. Alkohol bei 10° 42 Thle. Salz.

Sulfate, $(C_7H_9N)_2SO_4H_2$ (7). Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 22·5° 5·6 Thle., 100 Thle. 84 proc. Alkohol bei 23° 1·3 Thle. Salz. $C_7H_9N \cdot SO_4H_2$ (119). Krystallschuppen

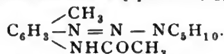
Phosphat (15), $(C_7H_9N)_2 \cdot PO_4H_3$. Grosse, glänzende, in Wasser sehr schwer lösliche Prismen.

Chloracetat (220), $C_7H_9N \cdot CH_2ClCO_2H$. Bei 101—102° schmelzende Nadeln. Dichloracetat (221, $C_7H_9N \cdot CHCl_2CO_2H$. Bei 135—136° schmelzende Nadeln. Trichloracetat (220), $C_7H_9N \cdot CCl_3CO_2H$. Schmilzt bei 137°. Trichlorlactat (220), C_7H_9N. $C_3H_3Cl_3O_3$. Bei 135° schmelzende Prismen. Oxalat (11, 235), $C_7H_9N \cdot C_2H_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ Orthorhombische Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 18° 0·87 Thle.; 100 Thle. 84 proc. Alkohol bei 22° 0·483 Thle. Salz. 1 Thl. löslich in 6660 Thln. alkoholfreien Aethers. Schleimsaures Salz, $C_7H_9N \cdot C_6H_{10}O_8$. Gelbliche Krystalle. Weinsaures Salz (181). Schmilzt bei 198°.

Additionsprodukte und Doppelsalze. $2C_7H_9N + AgNO_3$ (222). Krystallpulver welches bei 101° unter Zersetzung schmilzt. $4C_7H_9N + Ag_2SO_4 + 2H_2O$ (222). Haarfeine Krystalle, welchen durch Alkohol das ganze Toluidin entzogen wird. $2C_7H_9N + CoCl_2$ (225) Blaue Nadeln. $(C_7H_9NHCN)_2 + CoCN_2$ (226). $(C_7H_9NHCl)2 + (C_6H_7NHCN) + CoCN_2$ (226). $2C_7H_9N + NiCl_2 + 2C_2H_5OH$ (225). Grünes Salz. $2C_7H_9N + HgCl_2$ (227). Dicke, bei 123—125° schmelzende Nadeln. $2C_7H_9N + HgBr_2$ (18). Lange, bei 220 bis 221° schmelzende Blätter. $2C_7H_9N + HgS_2$ (18). Schmilzt bei 81°. $2C_7H_9N + PtCl_2$ (228). Gelbliches Pulver. $2C_7H_9NHCN + PtCN_2$. Monokline Krystalle. Ausserdem sind Doppelverbindungen von 2 Mol. p-Toluidin (223) mit $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnJ_2, $CdBr_2$, CdJ_2, $Cd(NO_3)_2$, $HgCl_2$, $Hg(NO_3)_2$, $UrCN_2$, UrO_2Cl_2, $MnCl_2$ und eine Reihe von Platinverbindungen (230) dargestellt worden.

Substitutionsprodukte des p-Toluidins.

Chlortoluidin, $C_6H_3ClCH_3NH_2$, 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Cl}\underset{4}{NH_2}$. Dasselbe bildet sich neben wenig $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{Cl}\underset{4}{NH_2}$ beim Chloriren von p-Toluidin (231) in Schwefelsäure. Es entsteht ausserdem durch Reduction von o-Chlor-p-Nitrotoluol (232) (Schmp. 65·5°) mit Zinn und Salzsäure. Das Acetylderivat entsteht beim Kochen von Acet-p-toluidin-o-Diazopiperidid (235),



$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\ -N=N-NC_5H_{10}.\\ NHCOCH_3\end{cases}$$

mit Salzsäure. Krystallinische, bei 26° schmelzende Masse. Siedet bei 237—238·5°. Durch Aethylnitrit wird es in o-Chlortoluol umgewandelt.

Chlorhydrat, $C_7H_8ClN \cdot HCl$. Grosse breite Nadeln. In Wasser leicht löslich.

Sulfat, $(C_7H_8ClN)_2SO_4H_2$. Kleine, in Wasser schwer lösliche Blättchen.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{Cl}\underset{4}{NH_2}$. Dasselbe entsteht neben Dichlortoluidin beim Chloriren von p-Toluidin (231) in Salzsäure. Beim Chloriren von Acetyl-p-Toluidin entsteht

Acetylchlortoluidin (233, 234), welches durch Kochen mit Salzsäure (257) zerlegt wird. Erstarrt bei 0° zu einer weissen Krystallmasse, welche bei —7° schmilzt. Siedet unter 732 Millim. Druck bei 218—219° (corr.) resp. 223—224° (corr.). Spec. Gew. = 1·151 bei 20°.

Nitrat, $C_7H_8ClN \cdot NO_3H$. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 2·593 Thle. Salz.

Dioxalat, $C_7H_8ClN \cdot C_2H_2O_4$. In Wasser schwer löslich.

Dichlortoluidin, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{Cl}\underset{4}{NH_2}\underset{5}{Cl}$. Dasselbe entsteht neben m-Chlor-p-Toluidin beim Chloriren von p-Toluidin (231) in Salzsäure. Die Acetylverbindung wird beim Chloriren von p-Chlor-p-Acettoluid (234) erhalten und durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100—120° zerlegt. Weisse, bei 60° schmelzende Nadeln. Leicht in Alkohol und Aether löslich. Mit Aethylnitrit entsteht m-m-Dichlortoluol.

Bromtoluidin, $C_6H_3BrCH_3NH_2$. 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{4}{NH_2}$ (236). Dasselbe entsteht durch Reduction von o-Brom-p-Nitrotoluol (Schmp. 74—75°) und entsprechend der Chlorverbindung beim Kochen von Acet-p-Toluidin-o-Diazopiperidid (233) mit Bromwasserstoffsäure. Schmilzt bei 25—26°.

Chlorhydrat, $C_7H_8BrN \cdot HCl$. Nadeln.

Bromhydrat, $C_7H_8BrN \cdot HBr$. Schwer lösliche Krystalle.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{Br}\underset{4}{NH_2}$. Dasselbe entsteht beim Bromiren (251, 237) von p-Toluidin in Schwefelsäure, wahrscheinlich neben o-Brom-p-Toluidin. Wird am besten durch Bromiren von Acet-p-toluid (238, 239) und Zersetzung des Produktes dargestellt. Grosse, farblose Blätter, welche bei 26° schmelzen. Siedet bei 240°. Spec. Gew. = 1·510 bei 20°. Mit Aethylnitrit entsteht m-Bromtoluol. Wird m-Bromtoluidin (239) in Aetherlösung mit Natrium- und Jodmethyl behandelt, so entstehen p-Toluidin, Methyl-p-Toluidin und Azotoluol.

Chlorhydrat, $C_7H_8BrN \cdot HCl$. Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 210°.

Nitrat, $C_7H_8BrN \cdot NO_3H$. Bei 182° schmelzende Blätter. 100 Thle. Wasser lösen bei 19° 2·533 Thle. Salz.

Dibromtoluidin, $C_6H_2Br_2CH_3NH_2$. 1. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{4}{NH_2}\underset{6}{Br}$ (36), durch Reduction des entsprechenden Dibromnitrotoluols dargestellt, schmilzt bei 87 bis 90°. Mit Amylnitrit entsteht flüssiges Dibromtoluol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{6}{Br}$.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{4}{NH_2}\underset{5}{Br}$ (36, 240), durch Reduction des entsprechenden Dibromnitrotoluols dargestellt, krystallisirt in Blättchen. Schmilzt bei 84·5—85°.

3. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{Br}\underset{4}{NH_2}\underset{5}{Br}$ entsteht durch Einwirkung von Brom auf Toluidin, welches in Salzsäure (240) oder 65proc. Schwefelsäure (231) gelöst ist. Ferner durch Bromiren von p-Amido-m-Toluolsulfonsäure (241). Lange, bei 73° schmelzende Nadeln. Bildet keine Salze. Giebt mit Aethylnitrit bei 39° schmelzendes Dibromtoluol (36), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{Br}\underset{5}{Br}$.

Tribrom-p-toluidin, $C_6HBr_3CH_3NH_2$. 1. $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br} \cdot \underset{3}{Br}\underset{4}{NH_2}\underset{6}{Br}$ (236), entsteht durch Reduction des bei 105·8—106·8 schmelzenden Tribromnitrotoluols und krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Schmilzt bei 118—118·6° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. 2. $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{3}{Br}\underset{4}{NH_2}\underset{5}{Br}$, entsteht durch Einwirkung von Brom auf o-Brom-p-Toluidin (236) und auf p-Toluidin-o-Sulfonsäure (242). Farblose, bei 83° schmelzende Nadeln. 3. Tribromtoluidin (241) entsteht durch Einwirkung von Brom auf p-Toluidin-m-Sulfonsäure. Lange, bei 113° schmelzende Nadeln.

Tetrabrom-p-Toluidin, $C_6Br_4CH_3NH_2$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Brom auf Dibrom-p-Toluidin (236), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{Br}\underset{4}{NH_2}\underset{6}{Br}$, und durch Erhitzen von' p-Nitrotoluol (243) mit Brom und Eisenbromür auf 90°. Krystallisirt aus Alkohol in feinen, bei 225—227° schmelzenden Nadeln.

Dijod-p-toluidin, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{J}\underset{4}{NH_2}\underset{5}{J}$, entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Chlorjod auf 1 Mol. Toluidinchlorhydrat. Feine, bei 124·5° schmelzende Nadeln.

Nitro-p-Toluidin, $C_6H_3(NO_2)CH_3NH_2$. 1. **o-Nitro-p-Toluidin**, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NH_2}$. Dasselbe wurde zuerst durch partielle Reduction des entsprechenden Dinitrotoluols (246) dargestellt. Es entsteht neben m-Nitrotoluidin beim Nitriren von p-Toluidin (245) in concentrirter Schwefelsäure und zwar steigt die Menge mit Zunahme der Schwefelsäure, sodass bei Anwendung der 20fachen Menge oder mehr nur o-Nitro-p-Toluidin entsteht. Es krystallisirt aus Wasser in gelben, breiten, monoklinen Prismen, welche bei 77·5° schmelzen. Schwer löslich in verdünntem Alkohol. Mit Aethylnitrit entsteht o-Nitrotoluol.

Chlorhydrat, $C_7H_8N_2O_2 \cdot HCl$. Schmilzt bei 220° unter Zersetzung.

Nitrat, $C_7H_8N_2O_2 \cdot NO_3H$. Schmilzt bei 180° unter Bräunung.

$4C_7H_8N_2O_2 + AgNO_3$ (222). Grüngelbe, bei 131—132° schmelzende Krystalle.

m-Chlor-o-Nitro-p-Toluidin (247), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NH_2}\underset{5}{Cl}$. Dasselbe entsteht durch Eintragen von m-Chlor-p-Toluidinnitrat in 5 Thle. concentrirter Schwefelsäure bei 12—15°. Krystallisirt aus Alkohol in orangerothen, bei 127·5° schmelzenden Blättern.

m-Brom-o-nitro-p-Toluidin (248), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NH_2}\underset{5}{Br}$, entsteht analog dem vorigen aus m-Brom-p-Toluidin. Hellgelbe, bei 191° schmelzende Nadeln.

2. **m-Nitro-p-Toluidin** (246, 249), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NH_2}$. Dasselbe wird durch Nitriren von Acetyl- oder Benzoyl-p-Toluid und Zerlegen des Nitroderivates mit 1 Mol. Kali und etwas Alkohol dargestellt. Gelbrothe, bei 114° resp. 116—117° (251, 397) schmelzende Nadeln, welche in Alkohol leicht, selbst in kochendem Wasser schwer löslich sind. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Mit Aethylnitrit entsteht m-Nitrotoluol.

Chlorhydrat, $C_7H_8N_2O_2 \cdot HCl$. Hellgelbe Prismen, welche durch Wasser sofort zerlegt werden.

Nitrat, $C_7H_8N_2O_2 \cdot NO_3H$. Sechsseitige, hellgelbe Tafeln oder Nadeln.

Chlornitrotoluidin (247); 1. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NH_2}\underset{5}{Cl}$, entsteht beim Nitriren von m-Chlor-p-Toluidin in einem Gemisch von Schwefelsäurehydrat mit 20 § Wasser bei 0° oder durch Nitriren des Acetyl-m-Chlor-p-Toluidins. Orangegelbe, bei 70·5° schmelzende Blätter. Mit Wasserdämpfen flüchtig.

2. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NH_2}\underset{6}{Cl}$ (250). Dasselbe wird durch Nitriren von o-Chlor-p-Acettoluid und Verseifen des Nitrokörpers dargestellt. Goldgelbe, glänzende, bei 165° schmelzende Blättchen. In heissem Alkohol leicht, in heissem Wasser wenig löslich. Mit Wasserdampf flüchtig.

Bromnitrotoluidin (248), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NH_4}\underset{5}{Br}$, wird durch Nitriren des entsprechenden Bromacettoluids und durch Bromiren von m-Nitro-p-Toluidin dargestellt. Orangerothe, bei 64·5° schmelzende Nadeln.

Dinitro-p-Toluidin, $C_6H_2(NO_2)_2CH_3NH_2$. 1. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NH_2}\underset{6}{NO_2}$. Dasselbe entsteht beim Behandeln des bei 86° schmelzenden (α)-Trinitrotoluols mit Schwefelammonium (252, 253). Es krystallisirt aus siedendem Wasser in haarfeinen, gelben Nadeln, welche bei 166·5—168° schmelzen. Sehr leicht in Alkohol, leicht in 50proc. Essigsäure, Benzol, Chloroform, sehr schwer in sieden-

dem Wasser und Schwefelkohlenstoff löslich. In Ligroïn fast unlöslich. Wird durch Aethylnitrit in Dinitrotoluol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NO_2}\underset{6}{NO_2}$ (Schmp. 61°), übergeführt.

2. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NH_2}\underset{5}{NO_2}$. Dasselbe wird durch Nitriren von Acet-p-Toluid (44) oder Benz-p-Toluid (254, 255) und Zerlegen der Nitrokörper mit alkoholischem Kali oder Ammoniak dargestellt. Es entsteht auch durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf den entsprechenden Dinitro-p-Kresyläther (50). Gelbe Nadeln, welche bei 166 resp. 168° schmelzen. In Wasser und siedendem Alkohol schwer löslich, leicht in Benzol. 100 Thle. Schwefelkohlenstoff lösen bei 18° 0·32 Thle. Mit Aethylnitrit entsteht bei 93° schmelzendes Dinitrotoluol, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{5}{NO_2}$. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch wird Chrysanissäure (253), $C_6H_2\underset{1}{COOH}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NH_2}\underset{5}{NO_2}$ gebildet.

3. β-Dinitrotoluidin (256) entsteht beim Erhitzen des bei 112° schmelzenden β-Trinitrotoluols mit alkoholischem Ammoniak auf 100°. Kurze, goldgelbe, bei 94° schmelzende Nadeln. In siedendem Alkohol, in Aether und Eisessig ziemlich, in Aceton sehr leicht, wenig in concentrirter Salzsäure löslich.

4. γ-Dinitrotoluidin (256) bildet sich beim Stehen des bei 104° schmelzenden γ-Trinitrotoluols mit alkoholischem Ammoniak. Goldgelbe, rhombische Krystalle, welche bei 192— 193° schmelzen. In heissem Alkohol, in Aether, Benzol, kaltem Eisessig sehr schwer löslich, leicht in heissem Eisessig und Aceton.

Alkylverbindungen des p-Toluidins. Monamine.

Methyl-p-Toluidin, $C_6H_4CH_3NHCH_3$, entsteht neben Dimethyltoluidin beim Durchleiten von Methylchlorid (258) durch erhitztes Toluidin und beim Erhitzen von Methylformo-p-Toluidin mit rauchender Salzsäure auf 110°. Zur Darstellung wird am besten Methyltolylnitrosamin (51) mittelst Zinn und Salzsäure reducirt. Siedet bei 208°, unter 715 Millim. Druck bei 207—209°.

Methyltolylnitrosamin (258), $C_6H_4CH_3NNOCH_3$, durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die abgekühlte Lösung des Methyltoluidinchlorhydrats dargestellt, krystallisirt in grossen bei 54° schmelzenden Prismen. In Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich.

m-Nitromethyltoluidin (251), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NHCH_3}$, aus m-Nitrotoluidin und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung dargestellt, krystallisirt in rothen, bei 84—85° schmelzenden Tafeln. Liefert beim Nitriren

Dinitromethyltoluidin (251, 258), $C_6H_2(NO_2)_2CH_3NHCH_3$, hellrothe, bei 129° schmelzende Nadeln.

Nitrosamin (251), $C_6H_2(NO_2)_2CH_3N\langle{}^{CH_3}_{NO}$. Gelbliche, bei 125° schmelzende Nadeln.

Dinitrotolylmethylnitramin (55, 251), $C_6H_2\underset{3,5}{(NO_2)_2}\underset{1}{CH_3}\underset{4}{N}\langle{}^{CH_3}_{NO_2}$. Dasselbe entsteht beim Eintragen von Mono- oder Dimetyltoluidin in Salpetersäure von 1·48 spec. Gew. Schwachgelbliche Zacken oder grosse Prismen, welche bei 138—139° schmelzen. In Benzol, Aceton, Essigäther und Essigsäure leicht, wenig in kaltem Alkohol und Aether löslich, in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Es zerfällt bei längerem Kochen mit 4 proc. Natronlauge in Methylamin und Dinitro p-Kresol (Schmp. 83°).

Dimethyl-p-Toluidin (258, 259), $C_6H_4CH_3N(CH_3)_2$. Dasselbe entsteht neben Monomethyltoluidin bei der Einwirkung von Halogenmethyl auf p-Toluidin. Zur Darstellung (260) wird die kochende, wässrige Lösung von Trimethyltolylammoniumjodid mit Bleihydroxyd versetzt, die Lösung bis zur Krystallisation eingedampft und der Destillation unterworfen. Bei 207·5° siedende Flüssigkeit. Spec. Gew. = 0·938.

$[C_6H_4CH_3N(CH_3)_2]4\cdot H_6Fe_2CN_{12} + 3H_2O$ (261). Weisses Pulver.

$[C_6H_4CH_3N(CH_3)_2]2\cdot H_4FeCN_6 + H_2O$ (261). Gelbe Krystalle.

Trimethyltoluidinjodid (258). $C_6H_4CH_3N(CH_3)_3\cdot J$. Weisse Krystallmasse.

Aethyl-p-Toluidin (59, 262), $C_6H_4CH_3NHC_2H_5$, aus Toluidin und Jodäthyl dargestellt, siedet bei 217°. Spec. Gew. = 0·9391.

Nitroäthyltoluidin, $C_6H_3NO_2CH_3NHC_2H_5$. 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NHC_2H_5}$ (263). Dasselbe entsteht beim Nitriren von Aethyltoluidin in der zwanzigfachen Menge concentrirter Schwefelsäure. Flache, rothe, bei 47—48° schmelzende Prismen. In Alkohol und Aether leicht löslich.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NHC_2H_5}$ (251). Zur Darstellung werden 10 Grm. m-Nitrotoluidin mit 12 Grm. Aethyljodid und dem halben Volumen Alkohol 6—8 Stunden auf 120—130° erhitzt, das Produkt mit heisser concentrirter Salzsäure ausgezogen und mit Wasser gefällt. Hellrothe Krystalle, welche bei 58—59° schmelzen. Aeusserst leicht in Aether und Benzol, leicht in heissem Alkohol löslich.

Dinitroäthyltoluidin (251), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NHC_2H_5}\underset{5}{NO_2}$, entsteht beim Eintragen des vorigen in die fünffache Menge Salpetersäure (1·45 spec. Gew.) bei höchstens 30°. Lange, orangegelbe, bei 126—126·5° schmelzende Nadeln.

Dinitrotolyläthylnitramin (55, 251), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NNO_2C_2H_5}\underset{5}{NO_2}$, analog der Methylverbindung dargestellt, krystallisirt in langen, strohgelben Nadeln oder Säulen, welche bei 115—116° schmelzen. In kaltem Alkohol fast unlöslich.

Diäthyl-p-Toluidin (59, 262), $C_6H_4CH_3N(C_2H_5)_2$. Flüssigkeit. Siedet bei 228·5—229°. Spec. Gew. = 0·9242.

Salze (264).

Bromhydrat, $C_{11}H_{17}N\cdot HBr$ und Nitrat, $C_{11}H_{17}N\cdot NO_3H$, bilden monokline Krystalle.

$C_{11}H_{17}N\cdot HCl + HgCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Trikline Krystalle.

$(C_{11}H_{17}N\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$. Rhomboëdrische Krystalle.

Triäthyltoluidinjodid (262), $C_6H_4N(C_2H_5)_3\cdot J$, ist aus Toluidin und Jodäthyl dargestellt.

Normalpropyl-p-Toluidin, $C_6H_4CH_3NHCH_2CH_2CH_3$, entsteht beim Erhitzen molekularer Mengen von Propyljodid (265) und p-Toluidin auf 160°, und wird durch Ueberführen in das Nitrosamin gereinigt. Es entsteht auch bei der Destillation von Toluidinnormalbuttersäure (266). Hellgelbes, nach Kümmel riechendes Oel, welches bei 230—233°, unter 761 Millim. Druck bei 235° siedet. Spec. Gew. = 0·9296 bei 20°.

Salze (265).

Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N\cdot HCl$. Schmilzt bei 150°. In Wasser und Alkohol leicht löslich.

Oxalate. 1. $C_{10}H_{15}N\cdot C_2H_2O_4$. Schmilzt bei 172°. 2. $(C_{10}H_{15}N)_2C_2H_2O_4$. Schmilzt bei 116°. Leichter in Alkohol und Wasser löslich als 1.

Isopropyl-p-Toluidin (265), $C_6H_4CH_3NHCH\begin{matrix}<CH_3\\<CH_3\end{matrix}$, entsteht beim Erhitzen molekularer Mengen p-Toluidin und Isopropyljodid auf 120°. Farbloses, bei 219—221° (uncorr.) siedendes Oel. Spec. Gew. = 0·9226.

Nitrosamin, $C_6H_4CH_3N\cdot NOCH(CH_3)_2$. Schmilzt bei 58—59°.

Chlorhydrat, $C_{10}H_{15}N\cdot HCl$. Grosse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 170° schmelzende Krystalle.

Oxalat, $C_{10}H_{15}N\cdot C_2H_2O_4$. In Wasser schwer löslich. Schmilzt bei 130°.

Amylennitrol-p-Toluidin (171), $C_5H_9\begin{matrix}=NOH\\ <NHC_6H_4CH_3\end{matrix}$. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von 16 Grm. Amylennitrosat, 21 Grm. Toluidin und 30 Cbcm. Alkohol. Bei 111—112° schmelzende Krystalle. In kaltem Alkohol wenig

löslich. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht die bei 93° schmelzende Base $C_4H_9<{CO \atop NHC_6H_4CH_3}$, unter Austritt von Hydroxylamin.

Phenyl-p-Toluidin, $C_6H_4CH_3NHC_6H_5$. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von p-Toluidin (267) mit Anilinchlorhydrat auf 210—240°, von p-Kresol (268) mit Anilin oder Phenol (268) mit Toluidin und Chlorzink auf 260—300°, von p-Kresol (268) mit Anilin und Antimontrichlorid auf 260°, und beim Erhitzen von p- oder m-Oxyphenyltoluidin (269) mit Zinkstaub. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 87° schmelzen. Siedet (271) unter 727·5 Millim. Druck bei 317—318°. Es ist schwerer in Alkohol löslich als Diphenylamin. Durch Salpetersäure wird es intensiv blau gefärbt. Durch Einwirkung von Brom entstehen Substitutionsprodukte. Unter bestimmten Bedingungen wird Brom addirt.

Tetrabromphenyltoluidin (271). 1. $C_{13}H_9Br_4N$. Bei 156° schmelzende Krystalle. 2. $C_{13}H_{13}NBr_4$. Bei 135° schmelzende Nadeln.

Heptabromphenyltoluidin (271), $C_{13}H_6Br_7N$. Bei 185° schmelzende Krystalle.

Endekabromphenyltoluidin (271), $C_{13}H_2Br_{11}N$. Mikroskopische, bei 296° schmelzende Krystalle.

Phenyltolylnitrosamin, $C_6H_4CH_3N<{C_6H_5 \atop NO}$ (270, 271). Hellgelbe Nadeln, deren Schmelzpunkt zu 45 und 82° angegeben wird.

p-Nitrosophenyl-p-Toluidin (270), $C_6H_4CH_3\underset{1}{N}HC_6H_4\underset{4}{N}O$, aus dem vorigen mittelst alkoholischer Salzsäure dargestellt, krystallisirt aus Benzol in grünen Blättchen oder Tafeln, welche bei 163° schmelzen. Ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwerer in Benzol löslich. Beim Kochen mit Natronlauge wird es in Nitrosophenol und p-Toluidin gespalten. Durch salpetrige Säure entsteht ein bei 110° schmelzendes Nitrosamin, $C_{13}H_{11}N_3O_2$.

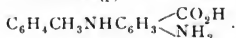
o-Nitrophenyl-p-Toluidin (272), $C_6H_4CH_3\underset{1}{N}HC_6H_4\underset{2}{N}O_2$. Dasselbe entsteht beim Kochen von 20 Grm. Bromnitrobenzol mit 25 Grm. p-Toluidin. Orangegefärbte, bei 68° schmelzende Krystalle.

Dinitrophenyl-p-Toluidin (273), $C_6H_4CH_3\underset{1}{N}HC_6H_3\underset{2}{N}O_2\underset{4}{N}O_2$ aus Chlordinitrobenzol, $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{2}{N}O_2\underset{4}{N}O_2$ und p-Toluidin dargestellt, krystallisirt in rothgelben, bei 137° schmelzenden Nadeln. Sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig löslich.

Phenyldinitro-p-Toluidin (256), $C_6H_2CH_3(NO_2)_2NHC_6H_5$, entsteht durch Kochen von γ-Trinitrotoluol mit Anilin und Alkohol. Orangefarbene, bei 142° schmelzende Nadeln, welche in kaltem Alkohol sehr schwer löslich sind.

Chlornitrophenyltoluidin (274), $C_6H_4CH_3NHC_6H_2ClNO_2$, entsteht aus p-Toluidin und Chlordinitrobenzol, $C_6H_3\underset{1}{Cl}\underset{3}{N}O_2\underset{4}{N}O_2$. Kleine, rothe, bei 124° schmelzende Nadeln. In kaltem Alkohol schwer löslich.

o-Amidophenyl-p-Toluidin (185), $C_6H_4CH_3\underset{1}{N}HC_6H_4\underset{2}{N}H_2$. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von m-Amido-(p)-Toluidobenzoësäure,



$$C_6H_4CH_3NHC_6H_3<{CO_2H \atop NH_2}.$$

Farblose, bei 74° schmelzende Blättchen. Leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich.

p-Amidophenyl-p-Toluidin (270), $C_6H_4CH_3\underset{1}{N}HC_6H_4\underset{4}{N}H_2$, entsteht durch Reduction des p-Nitrophenyl-p-Toluidins, am besten mit Schwefelammonium.

Weisse, bei 118° schmelzende Blättchen. Leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroïn löslich. Das Sulfat ist schwer löslich. Die Base vereinigt sich mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd zu gut krystallisirenden Verbindungen.

m-Oxyphenyl-p-Toluidin (269), $C_6H_4CH_3\underset{1}{N}HC_6H_4\underset{3}{O}H$. Dasselbe entsteht durch 8stündiges Erhitzen von 1 Thl. Resorcin mit 2 Thln. p-Toluidin und 2 Thln. Chlorcalcium auf 260° neben wenig Di-p-Tolyl-m-Phenylendiamin. Weisse Prismen oder Nadeln, welche bei 91° schmelzen. Siedet bei 350°. In Alkohol, Aether, Aceton, Benzol leicht, wenig in Petroläther und kochendem Wasser löslich. Leicht in Kali und Natronlauge löslich. Die Lösungen geben mit Metallsalzen Niederschläge.

Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}NO \cdot HCl$. Sehr unbeständiges Salz.

Nitrosamin, $C_6H_4CH_3N(NO)C_6H_4OH$. Gelbe, gegen 105° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

p-Oxyphenyl-p-Toluidin (269), $C_6H_4CH_3\underset{1}{N}HC_6H_4\underset{4}{O}H$, analog dem vorigen aus Hydrochinon dargestellt, krystallisirt in weissen, glänzenden Blättchen, welche bei 122° schmelzen. Siedet zwischen 350 und 360°. In kaltem Alkohol und Benzol reichlich löslich, ebenso in heissem Eisessig, wenig in kaltem. Verhält sich gegen Alkalien wie die m-Verbindung.

Chlorhydrat, $C_{13}H_{13}NO \cdot HCl$. Weisses Pulver.

Nitrosamin, $C_6H_4N(NO)C_6H_4OH$. Braune, unter Zersetzung bei 130° schmelzende Nadeln.

p-Ditolylamin, $C_6H_4CH_3NHC_6H_4CH_3$. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von p-Toluidin (265) mit p-Toluidinchlorhydrat auf 210—240° und beim Erhitzen von p-Kresol (72) mit Bromzinkammoniak und Bromammonium auf 300—310°. Lange, bei 79° schmelzende Nadeln. Siedet (275) bei 320—321°, unter 727·5 Millim. Druck bei 328·5°, unter 760 Millim. Druck bei 330·5°. Wird durch Salpetersäure gelb gefärbt.

Tetrabromditolylamin (276), $(C_7H_5Br_2)_2NH$. Durch Einwirkung von Brom auf das Nitrosamin dargestellt, krystallisirt in schwach bräunlichen, bei 162° schmelzenden Krystallen.

Ditolylnitrosamin (276), $(C_6H_4CH_3)_2N \cdot NO$. Goldgelbe, hohle Krystalle, welche bei 100—101° schmelzen. In Aether, Benzol, Ligroïn leicht, in Alkohol schwer löslich.

o-Nitroditolylamin (277), $C_6H_4CH_3NHC_6H_3CH_3NO_2$, aus der Benzylverbindung mittelst alkoholischen Kalis dargestellt, krystallisirt in rothen, bei 85° schmelzenden Blättern.

Dinitroditolylamin (277), $(C_6H_3NO_2CH_3)_2NH$. Gelbbraune, bei 191° schmelzende Blätter.

Hexanitroditolylamin (276), $C_{14}H_8(NO_2)_6NH$. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ditolylnitrosamin dargestellt, bildet gelbe, bei 258° schmelzende Krystalle.

Methylditolylamin (279), $(C_6H_4CH_3)_2NCH_3$, entsteht beim Erhitzen von Ditolylamin mit Methylalkohol und Salzsäure auf 230—240°. Siedet unter 20 Millim. Druck bei 235—240°.

Aethylditolylamin (279), $(C_6H_4CH_3)_2NC_2H_5$. Siedet unter 20 Millim. Druck bei 255—260°.

Isoamylditolylamin (279), $(C_6H_4CH_3)NC_5H_{11}$. Siedet unter 15 Millim. Druck bei 290—300°.

Benzyl-p-Toluidin, $C_6H_4CH_3NHCH_2C_6H_5$. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von 2 Mol. p-Toluidin und 1 Mol. Benzylchlorid (280) auf 160° und durch Reduction von Benzyliden-p-Toluidin (281) mit Natriumamalgam. Gelbes, bei 312—313° siedendes Oel, welches nach längerer Zeit erstarrt. Leicht in Alkohol und Aether, fast nicht in Wasser löslich.

Nitrosobenzyltoluidin (281), $C_6H_4CH_3N(NO)CH_2C_6H_5$. Gelbe, bei 53° schmelzende Blättchen.

o-Nitrobenzyl-p-Toluidin (386), $C_6H_4CH_3NH\underset{1}{C}H_2C_6H_4N\underset{2}{O}_2$. Durch Erhitzen von 1 Thl. o-Nitrobenzylchlorid mit 4 Thln. p-Toluidin bei 100° dargestellt, bildet gelbe, bei 72° schmelzende Krystalle. Leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, weniger in Ligroïn löslich.

Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}N_2O_2HCl$. Weisse Nadeln.

Acetylderivat, $C_6H_4CH_3N\langle^{COCH_3}_{CH_2C_6H_4NO_2}$. Bei 65° schmelzende Krystalle.

p-Nitrobenzyl-p-Toluidin (175), $C_6H_4CH_3NH\underset{1}{C}H_2C_6H_4N\underset{4}{O}_2$, aus p-Nitrobenzylchlorid und p-Toluidin dargestellt, bildet gelbe, bei 68° schmelzende Krystalle.

o-Dinitrodibenzyl-p-Toluidin (175), $C_6H_4CH_3N(\underset{1}{C}H_2C_6H_4N\underset{2}{O}_2)_2$, entsteht durch Kochen von 2 Mol. o-Nitrobenzylchlorid und 1 Mol. p-Toluidin in alkoholischer Lösung. Krystallisirt aus heissem Eisessig in gelben, bei 160° schmelzenden Nadeln. Schwer in Alkohol und Aether, leichter in Benzol löslich.

p-Dinitrodibenzyl-p-Toluidin (175), $C_6H_4CH_3N(\underset{1}{C}H_2C_6H_4\underset{4}{N}O_2)_2$. Gelbe, bei 189° schmelzende Krystalle. In Eisessig, Alkohol, Aether und Benzol löslich.

o-Amidobenzyl-p-Toluidin (387), $C_6H_4CH_3NH\underset{1}{C}H_2C_6H_4\underset{2}{N}H_2$. Entsteht durch Behandlung der Nitroverbindung mit Eisessig, Wasser und Zinkstaub bei 30°. Krystallisirt in einseitigen Tafeln oder platten Nadeln, welche bei 80·5° schmelzen. In Benzol, Chloroform und Alkohol leicht, in Ligroïn fast nicht löslich.

Monacetat, $C_6H_4CH_3N\langle^{COCH_3}_{CH_2C_6H_4NH_2}$, durch Reduction des entsprechenden Nitroderivates dargestellt, bildet rhomboëdergleiche, bei 99° schmelzende Krystalle. Das Acetat geht unter dem Einfluss von Salzsäure in die isomere Verbindung, $C_6H_4CH_3NHCH_2C_6H_4NHCOCH_3$ über (396). Diese bildet lange, bei 141° schmelzende Nadeln.

Diacetat, $C_6H_4CH_3N\langle^{COCH_3}_{CH_2C_6H_4NHCOCH_3}$. Durch Kochen des Amidobenzyltoluidins mit Acetanhydrid dargestellt; krystallisirt in farblosen, bei 185—186° schmelzenden Tafeln.

o-Diamidodibenzyl-p-Toluidin (175), $C_6H_4CH_3N(\underset{1}{C}H_2C_6H_4\underset{2}{N}H_2)_2$, durch Reduction des Nitrokörpers dargestellt, krystallisirt aus heissem Benzol in farblosen, bei 145° schmelzenden Nädelchen. In Alkohol und Aether löslich.

Chlorhydrat, $C_6H_4CH_3\underset{H\quad Cl}{N}(CH_2C_6H_4NH_2\cdot HCl)_2 + 3H_2O$. Weisse Nadeln.

Sulfat, $C_6H_4CH_3\underset{H\quad SO_4H}{N}(CH_2C_6H_4NH_2SO_4H_2)_2 + 4H_2O$. Weisse Nadeln.

o-Oxybenzyl-p-Toluidin (282), $C_6H_4CH_3NH\underset{1}{C}H_2C_6H_4\underset{2}{O}H$, entsteht durch Reduction von o-Oxybenzylidentoluidin mit Natriumamalgam. Weisse Nadeln oder Blättchen, welche bei 116° schmelzen. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Chlorhydrat. Weisse, bei 147° schmelzende Nadeln. $(C_{14}H_{15}N\cdot HCl)_2\cdot PtCl_4$ Rothgelbe Nadeln.

Tetranitrooxybenzyltoluidin, $C_{12}H_5(NO_2)_4OHCH_3NH$. Gelbe, bei 168° schmelzende Nadeln.

Methoxybenzyltoluidin, $C_6H_4CH_3NHCH_2C_6H_4OCH_3$, aus dem Oxykörper mit der molekularen Mengen Natron und Jodmethyl dargestellt, krystallisirt in weissen, bei 110° schmelzenden Nadeln oder Blättchen. Löslich in Aether, Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser.

Anisyl-p-Toluidin (172), $C_6H_4CH_3NHC\underset{2}{H_2}C_6H_4\underset{4}{O}CH_3$, entsteht durch Reduction von Anishydrotoluid mit Natriumamalgam. Lange, weisse, bei 68° schmelzenden Säulen. Unlöslich in Wasser, löslich in den gewöhnlichen Mitteln.

Chlorhydrat, $C_{15}H_{17}NO \cdot HCl$. Bei 160° schmelzende Blättchen.

Nitrosamin, $C_{15}H_{16}NO \cdot NO$. Glänzende, bei 108° schmelzende Prismen.

Diamine.

Methylendi-p-Toluidin (66), $(C_6H_4CH_3NH)_2CH_2$. Dasselbe entsteht in zwei isomeren Modifikationen. 1. Schwache Base von dicköliger Beschaffenheit, in der Kälte fest. Siedet oberhalb 350° unter Zersetzung. Sie bildet amorphe Salze. 2. Weisser, amorpher, fester Körper, welcher bei ca. 156° schmilzt. Siedet oberhalb 350° unter Zersetzung.

Chlorhydrat, $C_{15}H_{18}N_2 \cdot 2HCl$. Amorphes Pulver.

Oxalat, $C_{15}H_{18}N_2 \cdot 2C_2O_4H_2$. Krystallinische Krusten.

Dimethylendi-p-Toluidin (66), $C_6H_4CH_3N\begin{matrix}\diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup\end{matrix}NC_6H_4CH_3$. Weisse kugelige Krystallaggregate, welche gegen 80° erweichen und gegen 90° schmelzen. Unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether löslich.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_2 \cdot HCl$.

Bromhydrat, $C_{16}H_{18}N_2 \cdot HBr$ und Sulfat, $C_{16}H_{18}N_2 \cdot SO_4H_2$, besitzen krystallinische Struktur.

Aethylendi-p-Toluidin (284), $(C_6H_4CH_3NH)_2C_2H_4$, entsteht neben Triäthylentritoluidin beim Erhitzen von Aethylenbromid und p-Toluidin auf 150°. Die Trennung beruht auf der Schwerlöslichkeit des Triamins in Alkohol. Bei 97·5° schmelzende Krystalle.

Dinitromethylenditoluidin, $(C_6H_3CH_3NO_2NH)_2C_2H_4$, durch Erhitzen von m-Nitro-p-Toluidin mit Aethylenbromid auf 130° dargestellt, krystallisirt in rothen, bei 195° schmelzenden Blättchen. Schwer löslich in Alkohol.

Aethylen-p-Tolyldiamin (174), $C_6H_4CH_3NHC_2H_4NH_2$, analog der o-Verbindung dargestellt, ist ein farbloses Oel.

Chlorhydrat, $C_9H_{14}N_2 \cdot 2HCl$. Lange, farblose, bei 218° schmelzende Nadeln.

Diacetylverbindung, $C_9H_{12}N_2(COCH_3)_2$. Würfelförmige, bei 107° schmelzende Krystalle.

Dibenzoylverbindung, $C_9H_{12}N_2(COC_6H_5)_2$. Schneeweisse, bei 161° schmelzende Nadeln.

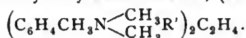
Aethylen-di-Methyltoluidin, Aethylen-di-Methyltolylamin (260), $(C_6H_4CH_3NCH_3)_2C_2H_4$. Dasselbe entsteht beim Kochen der unten beschriebenen Salze, des Aethylen-di-Dimethyltolylammoncarbonats oder Bromids mit starkem Ammoniak. Es krystallisirt aus Benzol in Tafeln oder Säulen, welche bei 79·5—80·5° schmelzen. Zerfliesst in Benzol und Aether, schwer in Alkohol, sehr schwer in Wasser löslich. Bei der Destillation zerfällt es in Dimethyltoluidin und Triäthylen-tritolyltriamin. Die Salze sind unbeständig.

$C_{18}H_{24}N_2 \cdot 2HCl + HgCl_2$. Weisse, bei 190° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

$C_{18}H_{24}N_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver.

Jodmethylat (260), $C_2H_4\begin{matrix}\diagup NCH_3C_6H_4CH_3 \\ \diagdown NJ(CH_3)_2C_6H_4CH_3\end{matrix}$. Atlasglänzende Nadeln, welche sich bei 100° zersetzen. In kochendem Wasser ziemlich leicht löslich.

Aethylen-di-Dimethyltolylammonsalze, (260),



Das Bromid entsteht bei 3—4stündigem Erhitzen von Aethylenbromid mit Dimethyl-p-Toluidin auf 100—110°.

Das Produkt wird in Wasser gelöst, Aethylenbromid und Dimethyltoluidin abdestillirt, nach dem Erkalten vom Ungelösten abfiltrirt, mit Ammoniak versetzt, wiederum filtrirt, die Lösung durch Kochen von Ammoniak befreit und mit Silbercarbonat behandelt. Die abfiltrirte Lösung des Carbonats der Base wird durch Ausschütteln mit Aether, in welchem das Carbonat unlöslich ist, gereinigt.

Die Salze, welche aus dem Carbonat dargestellt werden können, sind meist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

$C_{20}H_{30}N_2Cl_2 \cdot 2HgCl_2$. Krystallisirt aus Salzsäure in farblosen, dünnen Nadeln, welche bei 159—162° schmelzen.

$C_{20}H_{30}N_2Cl_2 \cdot SnCl_4$. Glänzende, in Wasser kaum lösliche Nadeln.

$C_{20}H_{30}N_2Cl_2 \cdot PtCl_4$. Dunkelorangerothe Nadeln.

Pikrat, $C_{20}H_{30}N_2 \cdot [C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$. Gelbe, bei 195—197° schmelzende Nadeln.

Diäthylenditoluidin, $(C_6H_4CH_3N)_2(C_2H_4)_2$. Dasselbe entsteht durch Erhitzen von p-Toluidin und salzsaurem Glycol (286) auf 220—225° und durch Destillation von Oxäthentoluidin (287) oder seines Oxalats. In Alkohol wenig lösliche, bei 189—190° schmelzende Prismen.

Propylenditoluidin (163), $C_6H_4CH_3NHCH(CH_3)CH_2NHC_6H_4CH_3$, durch Erhitzen von Toluidin und Propylenbromid dargestellt, siedet unter 48 Millim. Druck bei 276—278°.

Diacetylverbindung, $(C_6H_4CH_3NCOCH_3)_2C_3H_6$. Weisse, bei 113·5—114° schmelzende Prismen.

Dibenzoylverbindung, $(C_6H_4CH_3NCOC_6H_5)_2C_3H_6$. Bei 151—152° schmelzende Krystalle.

Propylenditolylharnstoff, $C_6H_4CH_3N - C_3H_6NC_6H_4CH_3$ (die beiden N durch CO verbunden). Bei 129·9° schmelzende Prismen.

m-Phenylenditoluidin, Di-p-Tolyl-m-Phenylendiamin (269), $(C_6H_4CH_3NH)_2C_6H_4$. Dasselbe entsteht durch 10stündiges Erhitzen von 1 Thl. Resorcin mit 4 Thln. p-Toluidin und 2 Thln. einer Mischung von Chlorzink und Chlorcalcium (5 Thle. CaCl + 1 Thl. $ZnCl_2$) auf 200—220°. Weisse, seideglänzende Nadeln, welche bei 137° schmelzen. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, reichlich in den heissen Flüssigkeiten.

Chlorhydrat, $(C_6H_4CH_3NH)_2C_6H_4 \cdot 2HCl$. Krystallinisches Pulver.

Dinitrosoverbindung, $(C_6H_4CH_3NNO)_2C_6H_4$. Feine, gelbe Nadeln, welche sich gegen 150° zersetzen.

Dimethylverbindung, $(C_6H_4CH_3NCH_3)_2C_6H_4$. Rothbraunes, gegen 400° siedendes Oel.

Diacetylverbindung, $(C_6H_4CH_3NCOCH_3)_2C_6H_4$. Weisse, glänzende, bei 176° schmelzende Körner.

Dibenzoylverbindung, $(C_6H_4CH_3NCOC_6H_5)_2C_6H_4$. Schwach gelbe, bei 152° schmelzende Prismen oder Nadeln.

p-Phenylenditoluidin, Di-p-Tolyl-p-Phenylendiamin (269), $(C_6H_4CH_3NH)_2C_6H_4$. Dasselbe wird analog der Metaverbindung aus Hydrochinon dargestellt. Es krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in silberglänzenden, farblosen Blättern, welche bei 182° schmelzen. Sehr wenig in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig, reichlicher in den heissen Flüssigkeiten, besonders Benzol löslich. Fast unlöslich in Petroläther.

Chlorhydrat, $(C_6H_4CH_3NH)_2C_6H_4 2HCl$. Weisses, krystallinisches Pulver.

Dinitrosamin, $(C_6H_4CH_3NNO)_2 \cdot C_6N_4$. Citronengelbe, bei 152° unter Zersetzung schmelzende Blättchen.

Dimethylverbindung, $(C_6H_4CH_3NCH_3)_2 \cdot C_6H_4$. Farblose, bei 153° schmelzende Nadeln.

Diacetylverbindung, $(C_6H_4CH_3NCOCH_3)_2 \cdot C_6H_4$. Gelbliche, bei 172–173° schmelzende Krystalle.

Dibenzoylverbindung, $(C_6H_4CH_3NCOC_6H_5)_2C_6H_4$. Bräunliche, bei 222° schmelzende Schuppen.

Di-p-Tolyldiamidooxybenzol (288), $(C_6H_4CH_3NH)_2C_6H_3OH$.

Zur Darstellung werden 2 Mol. p-Toluidin mit 1 Mol. Phloroglucin 6 Stunden auf 140 bis 150° erhitzt, das Produkt durch Destillation mit Wasserdampf von p-Toluidin befreit und in Aether gelöst. Ligroïn fällt aus der Lösung zunächst harzige Massen, dann den Körper selbst. Zur Reinigung löst man 3 Grm. in 100 Cbcm. Aether, setzt 400 Cbcm. Ligroïn hinzu und lässt verdunsten.

Weisse, bei 120—121° schmelzende Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr wenig in Wasser und concentrirter Salzsäure, leichter in Alkalien.

Platindoppelsalz, $(C_6H_4CH_3NH)_2C_6H_3OH \cdot PtCl_4$. Broncefarbene Täfelchen.

Dinitrosamin, $(C_6H_4CH_3NNO)_2C_6H_3OH$. Braune, mikroskopische Nadeln.

Diacetylverbindung, $(C_6H_4CH_3NCOCH_3)_2C_6H_3OH$. Weisse, mikroskopische, bei 128—129° schmelzende Prismen.

Tribenzoylverbindung, $(C_6H_4CH_3NCOC_6H_5)_2C_6H_3OCOC_6H_5$ (?). Farbloses, bei 262—264° schmelzendes Krystallpulver.

p-Tolylamidine: S. Artikel: Amidine.

Triamine.

Triäthylentritolyltriamin (284), $(C_6H_4CH_3)_3N_3(C_2H_4)_3$, dessen Entstehung beim Aethylenditoluidin angeführt wurde, bildet in Alkohol sehr schwer lösliche, bei 186° schmelzende Nadeln.

Tri-p-Tolyltriamidobenzol (289), $C_6H_3 \begin{cases} NHC_7H_7 & 1 \\ NHC_7H_7 & 3 \\ NHC_7H_7 & 5 \end{cases}$. Dasselbe entsteht durch achtstündiges Erhitzen von 1 Thl. Phloroglucin, 5 Thln. p-Toluidin und 5 Thln. Chlorcalcium auf 200—210°. Feine, weisse Nadeln, welche bei 186—187° schmelzen. Verkohlt bei höherer Temperatur. In kaltem Alkohol sehr wenig, spärlich in heissem, leichter in warmem Benzol und Aether löslich. Ebenso in concentrirten Mineralsäuren.

Chlorhydrat. a) $C_{27}H_{27}N_3 \cdot 2HCl$. Kleine Nadeln. b) $C_{27}H_{27}N_3 \cdot HCl$. Amorphe Flocken.

Platindoppelsalz, $(C_{27}H_{27}N_3)_2 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Triacetylverbindung, $C_6H_3(C_7H_7NCOCH_3)_3$. Mikrokrystallinische, bei 192—193° schmelzende Blättchen.

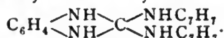
Tribenzoylverbindung, $C_6H_3(C_7H_7NCOC_6H_5)_3$. Vierseitige, mikroskopische Prismen, welche bei 281—282° schmelzen.

Trinitrosamin (288), $C_6H_3(C_7H_7N \cdot NO)_3$. Braune, bei 233—234° schmelzende Nadeln.

p-Tolylguanidine: S. Artikel: Guanidin.

Polyamine.

Di-p-Tolylamidomethylen-o-Phenylendiamin (290, 291),



Dasselbe entsteht beim Erhitzen von gleichen Molekülen Carbo-di-p-Tolylimid und o-Phenylendiamin auf 136—146°. Weisse Nadeln oder Prismen, welche

bei 185—186° schmelzen. Reichlich in warmem Aether, leicht in Alkohol löslich. Siedet oberhalb 400° fast ohne Zersetzung. Giebt gut krystallisirende Salze, $2C_{21}H_{22}N_4 \cdot 3HCl$. — $4C_{21}H_{22}N_4 \cdot 3H_2PtCl_6$.

Tetranitrosamin, $C_{21}H_{18}(NO)_4N_4$. Gelbe Nadeln, welche gegen 130° unter vorhergehender Zersetzung schmelzen.

Diacetylverbindung, $C_{21}H_{20}(COCH_3)_2N_4$. Weisse, bei 142—143° schmelzende Nadeln.

Dibenzoylverbindung, $C_{21}H_{20}(COC_6H_5)_2N_4$. Glänzende, bei 184—185° schmelzende Nadeln oder Prismen.

Tetrabenzoylverbindung, $C_{21}H_{18}(COC_6H_5)_4N_4$. Weisse, bei 273—274° schmelzende Nadeln.

Tetra-p-Tolylamidomethylen-o-Phenylendiamin (291), $C_{36}H_{36}N_6 = C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2C(NC_7H_7)_2$, entsteht aus 2 Mol. Carbo-di-p-Tolylimid und 1 Mol. o-Phenylendiamin. Weisse, bei 115—116° schmelzende Nadeln. In Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Es ist nicht unzersetzt destillirbar. Die Salze krystallisiren gut.

$2C_{36}H_{36}N_6 \cdot 3HCl$. $4C_{36}H_{36}N_6 \cdot 3H_2PtCl_6$.

Tetracetylverbindung, $C_{36}H_{32}(COCH_3)_4N_6$. Körnige, bei 114—115° schmelzende Krystalle.

Tetrabenzoylverbindung, $C_{36}H_{32}(COC_6H_5)N_6$. Weisse, bei 145—146° schmelzende Krystallbüschel.

p-Toluide anorganischer Säuren.

Di-p-Toluidophosphorsäure (398), $(C_6H_4CH_3NH)_2PO \cdot OH$, analog der Orthoverbindung aus p-Toluidin dargestellt, bildet ein weisses, bei 124° schmelzendes Pulver. Barium- und Silbersalz sind krystallinisch.

o-Phosphorsäure-p-Toluid, $(C_6H_4CH_3NH)_3PO$, entsteht wie die o-Verbindung. Farblose, trikline, bei 192° schmelzende Säulen, welche nach kurzer Zeit milchig werden. Leicht in Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform, schwer in Aether und Benzol löslich, in Wasser unlöslich.

Bromphosphorsäuretoluid, $(C_6H_3BrCH_3NH)_3PO$. Farblose, bei 221° schmelzende Nadeln.

Tribromphosphorsäuretoluid, $(C_6HBr_3CH_3NH)_3PO$. Weisse Nadeln, welche gegen 168° unter vorheriger Erweichung schmelzen.

Nitrophosphorsäuretoluid, $(C_6H_3NO_2CH_3NH)_3PO$. Citronengelbe, bei 247° schmelzende Nadeln.

Sulfophosporsäuretoluid, $(C_6H_4CH_3NH)_3 \cdot PS$. Farblose, bei 185° schmelzende Nadeln.

p-Toluide organischer einbasischer Säuren.

Formotoluid, $C_6H_4CH_3NHCHO$. Dasselbe entsteht neben Oxaltoluid beim Erhitzen von oxalsaurem Toluidin (295) und beim Kochen von p-Toluidin mit wasserfreier Ameisensäure (294, 296). Krystallisirt aus Aether in grossen, farblosen, glasglänzenden Prismen, welche bei 53° schmelzen [Schmp. 45° (Hübner)]. Leicht in Wasser und Alkohol löslich. Das Natriumsalz, $C_6H_4CH_3NNaCHO$, giebt bei der Einwirkung von Jodmethyl Methylformo-p-Toluid, $C_6H_4CH_3N{<}^{CH_3}_{CHO}$, während das Silbersalz, $C_6H_4CH_3N = C{<}^{OAg}_{H}$, Methylisoformo-p-Toluid (192, 193) liefert. Bei der Destillation des Silbersalzes entsteht Ditolylharnstoff (293).

Methylformo-p-Toluid (294), $C_6H_4CH_3N{<}^{CH_3}_{CHO}$. Grosse, bei 30° schmelzende Prismen.

Thioformotoluid (297), $C_6H_4CH_3NHCHS$, aus Formotoluid und Schwefelphosphor dargestellt, bildet bei 173·5° schmelzende Krystalle.

o-Nitrobenzylformotoluid (298), $C_6H_4CH_3N<^{CH_2C_6H_4NO_2}_{CHO}$, durch Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf Natriumformotoluid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln, welche bei 79° schmelzen. Giebt bei der Reduction p-Tolyldihydrochinazolin.

m-Oxyphenylformotoluid (269) $C\ H\ C\ I_3N<^{C_6H_4OH}_{CHO}$. Bei 146° schmelzende Krystalle.

p-Acettoluid, $C_6H_4CH_3NHCOCH_3$. Dasselbe entsteht analog der o- und m-Verbindung. Aus Alkohol krystallisirt (299) es bei langsamem Verdunsten in monoklinen Krystallen, bei rascher Abscheidung in rhombischen Nadeln. Es schmilzt bei 147° und siedet bei 307° (7). 1000 Thle. Wasser lösen bei 6·5°, 0·56 Thle., bei 22° 0·886 Thle. (7). Es wird durch Kaliumpermanganat zu Acetyl-p-Amidobenzoësäure oxydirt. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht das Imidochlorid, $C_6H_4CH_3N = CCl - CH_3$. Im thierischen Organismus (165) wird es fast vollständig in Acetyl-p-Amidobenzoësäure übergeführt.

Nitroso-p-Acettoluid (300), $C_6H_4CH_3N<^{NO}_{COCH_3}$. Bei 80° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

Chloracettoluid (301, 302), $C_6H_4CH_3NHCOCH_2Cl$. Entsteht durch Einwirkung von Chloracetylchlorid auf p-Toluidin und durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. p-Toluidin und 2 Mol. Chloressigsäure. Bei 162° schmelzende Nadeln. In Aether und heissem Alkohol leicht löslich.

Dichloracettoluid, $C_6H_4CH_3NHCOCHCl_2$. Dasselbe entsteht beim Zusammenbringen von Chloralcyanidcyanat oder Chloralhydrat und Cyankalium mit salzsaurem Toluidin (303). Neben Trichlor-p-Toluchinolin wird es durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf malonsaures p-Toluidin (76) gebildet. Nadeln oder Schuppen, welche bei 153° schmelzen. Sublimirbar. In kaltem Wasser und Aether schwer, leicht in absolutem Alkohol löslich. Es wird beim Kochen mit Alkalien zersetzt, krystallisirt aus heissen Säuren unverändert aus.

Trichloracettoluid, $C_6H_4CH_3NHCOCCl_3$, durch Einwirkung von Toluidin auf Trichloracetylchlorid oder auf Perchloraceton (77) dargestellt, krystallisirt in sechsseitigen Prismen. Als Schmp. wird 79—80° (77) und 102° (304) angegeben. 100 Thle. Alkohol lösen bei 14° 12·5 Thle.

Bromacettoluid (305), $C_6H_3CH_3NHCOCH_2Br$. Bei 164° schmelzende Nadeln. Giebt beim Schmelzen mit Aetzkali Dimethylindigo (306).

Acet-m-Chlortoluid (234), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{Cl}\underset{4}{NHCOCH_3}$. Durch Chloriren von p-Acettoluid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 115° schmelzenden Nadeln.

Acetdichlortoluid (234), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{Cl}\underset{4}{NHCOCH_3}\underset{5}{Cl}$, wird durch Chloriren des vorigen dargestellt. Lange, sublimirbare Nadeln, welche bei 201° schmelzen. Nicht in Wasser, schwer in Aether, leicht in Eisessig, sehr leicht in Alkohol löslich.

Acet-m-Bromtoluid, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{Br}\underset{4}{NHCOCH_3}$, wird durch Bromiren von p-Acettoluid dargestellt. Bei 117·5° schmelzende Nadeln.

Acetdibromtoluid (248), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{Br}\underset{4}{NHCOCH_3}\underset{5}{Br}$. Farblose, bei 183° schmelzende Nadeln.

Acetnitrotoluid, $C_6H_3(NO_2)CH_3NHCOCH_3$. 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NHCOCH_3}$,

entsteht neben der m-Verbindung beim Nitriren von p-Acettoluid. Nadeln, welche bei 144·5° resp. 160° schmelzen.

m-Chlor-o-Nitro-p-Acettoluid (247), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NO_2}\underset{4}{NHCOCH_3}\underset{5}{Cl}$. Farblose, bei 143° schmelzende Nadeln.

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NHCOCH_3}$ (251), durch Nitriren von Acettoluid dargestellt, krystallisirt aus concentrirter alkoholischer Lösung in feinen, gelben Nadeln, aus verdünnter in langen, farblosen Nadeln. Die beiden Modifikationen lassen sich durch Schmelzen und Hineinwerfen eines Krystalls der gewünschten Form beliebig ineinander überführen. Sie schmelzen bei 94—95° und werden leicht durch Kalilauge verseift 247).

Chlornitro-p-Acettoluid. 1. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NHCOCH_3}\underset{5}{Cl}$. Gelbliche, bei 196° schmelzende Nadeln. 2. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NHCOCH_3}\underset{6}{Cl}$ (250). Krystallisirt in zwei Formen, gelblichen, glänzenden Blättchen und kleinen Nadeln, welche beide bei 113° schmelzen.

m-Nitro-p-Chloracettoluid (301), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NHCOCH_2Cl}$. Gelbe, bei 122° schmelzende Nadeln.

m-Nitro-p-Trichloracettoluid (308), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NHCOCCl_3}$, aus m-Nitro-p-Toluidin und Trichloracetylchlorid dargestellt, krystallisirt in hellgelben, sechsseitigen Blättern oder langen Prismen. Schmilzt bei 55°.

Acetdinitrotoluid (44, 309), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NHCOCH_3}\underset{5}{NO_2}$, entsteht beim Eintragen von Acettoluid in Salpetersäure. Lange, blassgelbe Krystallnadeln, welche bei 190·5° resp. 195° schmelzen.

Trichloracetdinitrotoluid (309), $C_6H_2(NO_2)_2NHCOCCl_3$. Lange, bei 141—142° schmelzende Prismen.

Methylacettoluid (57, 312), $C_6H_4CH_3N\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown COCH_3\end{matrix}$. Krystallisirt aus Aetheralkohol in grossen, bei 83° schmelzenden Blättern. Siedet bei 283°.

m-Nitromethylacettoluid (310), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NCH_3COCH_3}$, aus Nitromethyl-Toluidin und Acetanhydrid dargestellt, krystallisirt in kleinen, bei 64° schmelzenden Platten. Pikrat schmilzt bei 210° unter Zersetzung.

Aethylacettoluid (312), $C_6H_4CH_3N\begin{matrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown COCH_3\end{matrix}$, aus Aethyltoluidin und Acetanhydrid dargestellt, siedet bei ca. 258°.

m-Nitroäthylacettoluid (311), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NC_2H_5COCH_3}$. Siedet unter 150 Millim. Druck bei 245—250°. Mit Wasserdämpfen sehr schwer flüchtig.

Phenylacettoluid (271), $C_6H_4CH_3N\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\ \diagdown COCH_3\end{matrix}$, wird aus Acetanhydrid und Phenyl-p-Toluidin dargestellt. Bei 51° schmelzende Nadeln. Leicht in Alkohol und Aether, weniger in Benzol, schwieriger in Chloroform löslich.

Bromphenylacettoluid (271), $C_{13}H_{11}BrN\cdot COCH_3$. Gelbliche, bei 72° schmelzende Tafeln.

Nitrosophenylacettoluid (270), $C_{13}H_{11}(NO)N\cdot COCH_3$. Rothe, bei 103° schmelzende Krystalle.

Aethylendiacetyldi-p-Tolyldiamin (107), $(C_6H_4CH_3NCOCH_3)_2C_2H_4$, aus Aethylendi-p-Toluidin und Acetanhydrid dargestellt, krystallisirt in farblosen, rhomboëdrischen Prismen, welche bei 137—139° schmelzen. Löslich in kaltem Chloroform, Eisessig, Benzol, Aether, sowie in heissem Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn und Wasser.

Aethylendibromacetylditolyldiamin (107), $(C_6H_4CH_3NCOCH_2Br)_2C_2H_4$, mittelst Bromacetylbromid dargestellt, bildet farblose, bei 196° schmelzende Krystalle.

p-Acetoxyphenylacet-p-Toluid (269), $C_6H_4CH_3N\langle{}^{C_6H_4OCOCH_3}_{COCH_3}$, aus p-Oxyphenyl-p-Toluidin und Acetanhydrid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in bräunlichen, bei 101° schmelzenden Tafeln.

Acetditolylamin (317), $(C_6H_4CH_3)_2NCOCH_3$, entsteht aus Ditolylamin und Acetylchlorid. Schmilzt bei 85°.

Thiacettoluid (314, 316), $C_6H_4CH_3NHCSCH_3$. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von Aethenyltolylamidin mit Schwefelkohlenstoff auf 100° oder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aethenylditolylamidin. Kleine, bitterschmeckende Prismen. Als Schmp. wird 127·5—128° und 130—132° angegeben.

Aethylisothiacettoluid (315), $C_6H_4CH_3N:C\langle{}^{CH_3}_{SC_2H_5}$. Bei 171—173° siedende Flüssigkeit.

Aethylglycolyltoluid (305), $C_6H_4CH_3NHCOCH_2OC_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Bromacettoluid. Glänzende, bei 32° schmelzende Prismen.

Phenylglycintoluid, $C_6H_4CH_3NHCOCH_2NHC_6N_5$, entsteht beim Erhitzen von Chloracettoluid mit Anilin. In Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln, welche bei 171—172° schmelzen.

Brompropionyl-p-Toluid (167), $C_6H_4CH_3NHCOCHBrCH_3$, aus p-Toluidin und Brompropionylbromid dargestellt, krystallisirt in glänzenden, bei 125° schmelzenden Blättchen. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, wenig in Benzol und Aether, unlöslich in Ligroïn.

Aethylendibrompropionylditolyldiamin (107), $(C_6H_4CH_3NCOC_2H_4Br)_2C_2H_4$. Bei 182° schmelzende Krystalle.

α-Bromnormalbutyryl-p-Toluid (167), $C_6H_4CH_3NHCOCHBrCH_2CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in gypsähnlichen Prismen, welche bei 92·5 schmelzen. Leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroïn löslich.

Aethylendibromnormalbutyrylditolyldiamin (107), $(C_6H_4CH_3NCOC_3H_6Br)_2C_2H_4$. Bei 125° schmelzende Krystalle.

α-Bromisobutyryl-p-Toluid (167), $C_6H_4CH_3NHCOCBr(CH_3)_2$, krystallisirt aus Alkohol in feinen, bei 90° schmelzenden Prismen. In Chloroform, Aether, Benzol und Alkohol leicht, schwer in Ligroïn löslich.

Aethylendibromisobutyrylditolyldiamin (107), $(C_6H_4CH_3NCOCBr(CH_3)_2)_2C_2H_4$. Sechsseitige, bei 175° schmelzende Prismen.

α-Oxyisobutyryl-p-Toluid (167), $C_6H_4CH_3NHCOC(OH)(CH_3)_2$, aus der Bromverbindung mittelst alkoholischen Kalis und durch Erhitzen von α-Oxyisobuttersäure mit p-Toluidin dargestellt, krystallisirt in kleinen, bei 132—133° schmelzenden Würfeln. Löslich in Aether, Chloroform, Alkohol und heissem Wasser.

Isovaleryl-m-Nitrotoluid (368), $C_6H_3CH_3NO_2NHCOC_4H_9$. Lange, bei 88—89° schmelzende Nadeln.

p-Benzoyltoluid (189, 249), $C_6H_4CH_3NHCOC_6H_5$, entsteht bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf p-Toluidin, durch Destillation des letzteren mit Benzoësäure, und beim Erhitzen von Tolylharnstoff (334) mit Benzoylchlorid. Krystallisirt aus Alkohol in ganz dünnen Nadeln, welche bei 154° schmelzen. Siedet bei 232°. Leicht in Alkohol, nicht in Wasser löslich. Giebt mit Phosphorpentachlorid das Imidchlorid, $C_6H_4CH_3NCClC_6H_5$, bei 52° schmelzende Prismen.

m-Nitrobenzoyl-p-Toluid (318), $C_6H_4CH_3NHCOC_6H_4NO_2$, aus m-Nitrobenzoylchlorid und p-Toluidin dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 162° schmelzenden Nadeln. In Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich.

p-Nitrobenzoyl-p-Toluid (319), $C_6H_4CH_3NHCOC_6H_4NO_2$. Hellgelbe, bei 197° schmelzende Nadeln. Giebt mit Phosphorpentachlorid das Imidchlorid, $C_6H_4CH_3NCClC_6H_4NO_2$, goldgelbe, bei 119° schmelzende Prismen.

Benzoyl-m-Bromtoluid (334), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{3}{Br}NHC\underset{4}{O}C_6H_5$, aus Benzoylchlorid und m-Bromtolylharnstoff dargestellt, schmilzt bei 148·5°.

Benzoylnitrotoluide, $C_6H_4NO_2CH_3NHCOC_6H_5$. 1. o-Nitro-p-Toluid, (40, 320), aus o-Nitro-p-Toluidin und Benzoylchlorid dargestellt, krystallisirt in hellgelben Prismen, welche bei 168 resp. 172° schmelzen.

2. m-Nitro-p-Toluid (254) entsteht, neben der Dinitroverbindung, beim Eintragen von Benz-p-Toluidin in sehr kalte, rauchende Salpetersäure. Lange, gelbe, bei 143° schmelzende Nadeln. In Wasser kaum löslich, löslich in Alkohol, Aether und Benzol, leicht in Eisessig und siedendem Alkohol.

m-Nitrobenzoyl-m-nitro-p-Toluid (318), $C_6H_3CH_3NO_2NHCOC_6H_4NO_2$, entsteht durch Zusatz von rauchender Salpetersäure zu einer Eisessiglösung von m-Nitrobenz-p-Toluid. Lange, seideglänzende, gelbe Nadeln, welche bei 188·5° schmelzen. Wird zu m-Nitrobenzoësäure und m-Nitro-p-Toluidin (Schmp. 114°) verseift.

Benzoyldinitrotoluide, $C_6H_2(NO_2)_2CH_3NHCOC_6H_5$. 1. $C_6H_2\underset{1}{C}H_3\underset{3}{N}O_2NHC\underset{4}{O}C_6H_5\underset{5}{N}O_2$ (321), entsteht beim Nitriren von Benzoyl-p-Toluid mit kalter Salpetersäure (Spec. Gew. 1·5) und krystallisirt aus Alkohol in langen, dünnen Nadeln, welche bei 186° schmelzen. Ziemlich leicht in siedendem Alkohol, leicht in Benzol, Eisessig und heisser, verdünnter Sodalösung, noch leichter in alkalihaltigem Alkohol löslich. Giebt beim Verseifen bei 168° schmelzendes Dinitro-p-Toluidin.

2. Durch Nitriren von Benzoyl-o-Nitro-p-Toluid (40) entsteht ein bei 203° schmelzendes Dinitrotoluid.

Benzoylphenyltoluid (322), $C_6H_4CH_3N{<}^{C_6H_5}_{COC_6H_5}$, aus Phenyltoluidin und Benzoylchlorid dargestellt, ist krystallinisch. Durch Nitriren entsteht ein in rothen Nadeln krystallisirendes Dinitroderivat.

Dibenzoyl-m-Oxyphenyltoluid (269), $C_6H_4CH_3N{<}^{C_6H_4OCOC_6H_5}_{COC_6H_5}$, aus m-Oxyphenyltolylamin und Benzoylchlorid dargestellt, krystallisirt in weissen, gegen 105° schmelzenden Nadeln. Durch kalte, rauchende Salpetersäure entsteht ein in gelben, bei 110° schmelzenden Nädelchen krystallisirendes Dinitroderivat.

Dibenzoyl-p-Oxyphenyltoluid (269), $C_6H_4CH_3N{<}^{C_6H_4OCOC_6H_5}_{COC_6H_5}$. Kurze, farblose Prismen, welche bei 169° schmelzen.

Benzoylditoluid (313, 323), $(C_6H_4CH_3)_2NCOC_6H_5$, aus Benzoylchlorid und Ditolylamin dargestellt, bildet trikline, bei 125° schmelzende Krystalle.

Benzoyl-o-Nitro-p-Ditoluid (324), ${}^{C_6H_3NO_2CH_3}_{C_6H_4CH_3}{>}NCOC_6H_5$, entsteht durch Nitriren von Benzoyl-p-Ditoluid. Strahlig vereinigte, gelbe Prismen, welche bei 167° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Alkoholisches Kali zerlegt dasselbe in Benzoësäure und o-Nitroditolylamin.

Benzoyldinitro-p-Ditoluid (324), $(C_6H_3NO_2CH_3)_2NCOC_6H_5$. Rother Niederschlag, welcher durch alkoholisches Kali bei 191° schmelzendes Dinitroditolylamin liefert.

Thiobenzoyl-p-Toluid, $C_6H_4CH_3NHCSC_6H_5$. Dasselbe entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff (325) in die Benzollösung des Chlorid von

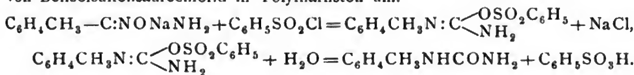
Benztoluid (und Phosphorpentachlorid und Benztoluid), durch Erhitzen von Benzenyltolylamidin (326) mit Schwefelkohlenstoff und durch Erwärmen gleicher Moleküle Phosphorpentasulfid (327) und Benztoluid bei 100°. Lange, gelbe, bei 128—129 schmelzende Nadeln. In Wasser unlöslich, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn löslich.

Salicyl-p-Toluid (328), $C_6H_4CH_3NHCOC_6H_4OH$. Bei 155—156° schmelzende Prismen.

p-Toluide zwei- und mehrbasischer Säuren.

Tolylcarbaminsäure, $C_6H_4CH_3NHCO_2H$. Der Aethyläther (329), $C_6H_4CH_3NHCO_2C_2H_5$, entsteht aus 1 Mol. Chlorkohlensäureäther und 2 Mol. p-Toluidin und krystallisirt aus Alkohol in monoklinen (330), bei 52° schmelzenden Prismen. Er ist unlöslich in Wasser.

Tolylharnstoff, $C_6H_4CH_3NHCONH_2$. Derselbe entsteht aus Toluidinsulfat und Kaliumcyanat (331), neben Ditolylguanidin aus Knallquecksilber (332), und p-Toluidin. Natriumbenzenylamidoxim (333, 334), lagert sich bei Einwirkung von Benzolsulfonsäurechlorid in Tolylharnstoff um.



$$C_6H_4CH_3{-}C{:}NONaNH_2 + C_6H_5SO_2Cl = C_6H_4CH_3N{:}C\begin{matrix}\diagup OSO_2C_6H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + NaCl,$$

$$C_6H_4CH_3N{:}C\begin{matrix}\diagup OSO_2C_6H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix} + H_2O = C_6H_4CH_3NHCONH_2 + C_6H_5SO_3H.$$

Weisse, bei 180° schmelzende Krystalle. In heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, schwer in Benzol und Chloroform, fast nicht in Ligroïn. Bei der Destillation entsteht Harnstoff und Ditolylharnstoff.

m-Brom-p-Tolylharnstoff (334), $\underset{1\;\;\;\;3\;\;\;\;4}{C_6H_3CH_3BrNHCONH_2}$, entsteht neben anderen Bromprodukten beim Bromiren des vorigen.

Aethyltolylharnstoff (331), $C_6H_4CH_3NHCONHC_2H_5$, aus p-Toluidin und Aethylcarbimid dargestellt, bildet in Wasser unlösliche, in Alkohol sehr leicht lösliche Krystalle.

Diphenyltolylharnstoff (335), $C_6H_4CH_3NHCON(C_6H_5)_2$, entsteht beim Erhitzen von 1 Mol. Diphenylharnstoffchlorid, 2 Mol. p-Toluidin und Chloroform auf 130°. Farblose, bei 130° schmelzende Nadeln.

Diphenyl-m-Nitrotolylharnstoff (336), $\underset{1\;\;\;\;3\;\;\;\;4}{C_6H_3CH_3NO_2NHCON(C_6H_5)_2}$, aus Diphenylharnstoffchlorid und m-Nitro-p-Toluidin dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 138—139·5° schmelzenden Nädelchen.

Benzyltolylcarbaminsäureäthyläther (337), $\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\ C_6N_5CH_2\end{matrix}\!>\!NCOOC_2H_5$, entsteht durch Einwirkung von Alkohol auf Benzyltolylharnstoffchlorid. Oel, welches unzersetzt siedet.

Benzyltolylharnstoffchlorid (337), $\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\ C_6H_5CH_2\end{matrix}\!>\!NCOCl$, aus p-Ditolylamin und Phosgen dargestellt, ist ein dunkelbraunes Oel, welches bei der Destillation unterhalb 100° unter Bildung von Salzsäure und Tolylcyanat zersetzt wird. Reagirt leicht mit Ammoniak und Aminen.

Phenylbenzyltolylharnstoff (337), $\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\ C_6H_5CH_2\end{matrix}\!>\!NCONHC_6H_5$, krystallisirt dimorph in prismatischen Säulen und Blättchen, welche bei 111—113° schmelzen. In Aether, Benzol, Alkohol und Eisessig löslich.

Isobutylbenzyltolylharnstoff (337), $\begin{matrix}C_6H_4CH_3\\ C_6H_5CH_2\end{matrix}\!>\!NCONHC_4H_9$. Schmilzt bei 41°.

Dibenzyltolylharnstoff (337), $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4CH_3}{C_6H_5CH_2}>NCONHCH_2C_6H_5$. Abgestumpfte quadratische Säulen, welche bei 83—85° schmelzen.

Tolyldibenzylharnstoff (337), $C_6H_4CH_3NCON<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2C_6H_5}{CH_2C_6H_5}$, aus p-Toluidin und Dibenzylharnstoffchlorid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, prismatischen Nadeln, welche bei 168—169° schmelzen.

Ditolylcarbaminsäureäthyläther (437), $(C_6H_4CH_3)_2NCOOC_2H_5$, aus dem Chlorid und Alkohol dargestellt, krystallisirt in grossen, rhombischen Blättchen, welche bei 60—62° schmelzen. Leicht in Benzol, Alkohol, Aether, Eisessig und siedendem Ligroïn löslich.

Ditolylharnstoffchlorid (337), $(C_6H_4CH_3)_2NCOCl$.

Zur Darstellung wird das in Benzol gelöste Ditolylamin mit der entsprechenden Menge concentrirter Natronlauge versetzt und unter Schütteln überschüssige Phosgenlösung zugefügt. Man lässt unter häufigem Umschütteln einen Tag stehen, trennt die beiden Schichten und krystallisirt nach dem Verdunsten des Benzols aus Alkohol um.

Prismatische Nadeln, welche bei 102—103·5° schmelzen. Sehr leicht in Aether und Benzol, wenig in Eisessig und Ligroïn, ziemlich schwer in Alkohol löslich.

p-Ditolylharnstoff, $C_6H_4CH_3NHCONHC_6H_4CH_3$. Derselbe entsteht beim Einleiten von Phosgen (335) in die Chloroformlösungen von p-Toluidin, bei der Destillation von Tolylharnstoff (331) beim Erhitzen von Tolylharnstoff (338) resp. Diphenyltolylharnstoff (335) mit p-Toluidin auf 150—170° und beim Behandeln einer alkoholischen Lösung von Ditolylthioharnstoff (331) mit Quecksilberoxyd. Farblose Nadeln. Als Schmelzpunkt wird 256° resp. 263° angegeben. In Wasser nicht, schwer in kaltem Alkohol löslich. Bei dreistündigem Kochen zerfällt er theilweise in Tritolylguanidin, Kohlensäure und p-Toluidin (339).

Dinitroditolylharnstoff (340), $(C_6H_3NO_2CH_3NH)_2CO$, entsteht beim Erwärmen von in Alkohol vertheiltem Ditolylguanidin mit Salpetersäure. Rothe, bei 233° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

Isobutylditolylharnstoff (337), $(C_6H_4CH_3)_2NCONHC_5H_9$, krystallisirt in prismatischen, bei 118—119° schmelzenden Säulen. Leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löslich.

Phenylditolylharnstoff (337), $(C_6H_4CH_3)_2NCONHC_6H_5$. Prismatische, bei 135 bis 136° schmelzende Nadeln. Leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig löslich.

Benzylditolylharnstoff (337). 1. $(C_6H_4CH_3)_2NCONHCH_2C_6H_5$, aus Ditolylharnstoffchlorid und Benzylamin dargestellt, krystallisirt in zugespitzten, bei 136—137° schmelzenden Säulen. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Aether. 2. $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_4CH_3}{C_6H_4CH_2}>NCONHC_6H_4CH_3$, aus Benzyltolylharnstoffchlorid und p-Toluidin dargestellt, krystallisirt in prismatischen, bei 115° schmelzenden Nadeln. Leicht in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig löslich.

Aethylenditolylharnstoff, $(C_6H_4CH_3N)_2CO\cdot C_2H_4$ (341). Das beim Einleiten von Phosgen in eine Benzollösung von Aethylen-Ditoluidin entstehende Harnstoffchlorid zerfällt beim Schmelzen in Phosgen oder Aethylenditolylharnstoff. Glänzende, bei 228° schmelzende Nadeln.

Tritolylharnstoff (337), $(C_6H_4CH_3)_2NCONHC_6H_4CH_3$, aus Ditolylharnstoffchlorid und p-Toluidin dargestellt, krystallisirt in kleinen, prismatischen, bei 188—189° schmelzenden Nadeln. Löslich in warmem Benzol, Eisessig und Alkohol, unlöslich in Aether, Ligroin und Wasser.

Tetratolylharnstoff (337), $(C_6H_4CH_3)_2NCON(C_6H_4CH_3)_2$. Prismatische, bei 78—80·5° schmelzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

p-Tolylcarbaminthiosäure (342), $C_6H_4CH_3NHCOSH$. Die Aether entstehen analog denjenigen des o-Toluidins aus p-Tolylimidotolylthiocarbaminalkylen.

Methyläther, $C_6H_4CH_3NHCOSCH_3$. Farblose, bei 107° schmelzende Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien. Er zerfällt beim Kochen mit Ammoniak in Methylmercaptan und Tolylthioharnstoff, während mit Toluidin Ditolylthioharnstoff entsteht.

Aethyläther, $C_6H_4CH_3NHCOSC_2H_5$, auch durch Einwirkung von Toluidin auf Chlorthiokohlensäureäther $ClCOSC_2H_5$ dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln. Schmp. 79°. Unlöslich in Wasser und Alkalien.

Aethylenäther, $C_6H_4CH_3\underline{NCOSC_2H_4}$, entsteht durch Erhitzen des Aethers, $C_6H_4CH_3 - \underline{NC}{<}^{NC_6H_4CH_3}_{SC_2H_4}$, mit 90proc. Schwefelsäure und des Tolyldithiocarbamināthylen-Jodmethyls, $C_6H_4CH_3\underline{NCSSC_2H_4}\cdot JCH_3$, mit Alkalien. Lange, feine, bei 88° schmelzende Nadeln. Unzersetzt flüchtig. Löslich in concentrirter Schwefelsäure, unlöslich in verdünnten Säuren und Alkalien.

p-Tolylthiurethan (96), p-Tolylxanthogenamid, $C_6H_4CH_3N=C{<}^{SH}_{OC_2H_5}$. Dasselbe entsteht analog der o-Verbindung aus p-Tolylsenföl. Trikline, bei 87° schmelzende Krystalle. Das Silbersalz $C_6H_4CH_3N=C{<}^{SAg}_{OC_2H_5}$, bildet mit Jodalkylen Aether, nicht unzersetzt siedende Oele.

o-Nitrotolylthiurethan (343), $C_6H_3NO_2CH_3N=C{<}^{SH}_{OC_2H_5}$. Durch Erhitzen von o-Nitro-p-Tolylsenföl mit Alkohol dargestellt, krystallisirt in langen, feinen, bei 95·5° schmelzenden Nadeln.

p-Tolyldithiocarbaminsäure, $C_6H_4CH_3NHCSSH$. Die Salze (97) und Aether (342) werden in derselben Weise, wie die entsprechenden o-Tolylverbindungen dargestellt.

Ammoniumsalz (97), $C_8H_8NS_2NH_4$. Grosse, gelbliche Prismen.

Bariumsalz (97), $(C_8H_8NS_2)_2Ba$. Weisse Nadeln.

Nickelsalz, $(C_8H_8NS_2)_2Ni$. Braune Nadeln.

Methyläther (342), $C_8H_8NS_2\cdot CH_3$. Bei 84° schmelzende Prismen, mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Unzersetzt löslich in concentrirter Schwefelsäure und kalter, verdünnter Natronlauge. Spaltet sich beim Erhitzen in Methylmercaptan und p-Tolylsenföl. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht Methylmercaptan und Tolylthioharnstoff, mit Toluidin Ditolylthioharnstoff.

Aethyläther (342), $C_8H_8NS_2\cdot C_2H_5$. Bei 74° schmelzende Nadeln.

Aethylenäther (372), $C_6H_4CH_3\underline{NCSSC_2H_4}$. Gelbliche, bei 126° schmelzende Krystalle. Bei hoher Temperatur destillirbar. Giebt mit Jodmethyl die Verbindung $C_{10}H_{11}NS_2\cdot CH_3J$, bei 107° schmelzende Prismen. Wird durch Anilin in Phenylimidotolylcarbaminthioäthylen, $C_6H_4CH_3\underline{NC}{<}^{NC_6H_5}_{SC_2H_4}$, bei 128° schmelzende Blättchen, übergeführt. Mit o-Toluidin entsteht das bei 82° schmelzende Tolylderivat.

p-Tolylthioharnstoff, $C_6H_4CH_3NHCSNH_2$. Zur Darstellung wird salzsaures p-Toluidin mit Schwefelcyanammonium und etwas Wasser bei 100° zusammengeschmolzen. Er krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 188° schmelzen-

den Tafeln. Ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, wenig in kaltem Wasser. Alkyltolylthioharnstoffe entstehen durch Zusammenbringen von p-Tolylsenföl mit Alkylaminen oder von p-Toluidin mit Senfölen. Substitutionsprodukte werden auf demselben Wege aus den substituirten Componenten gebildet.

o-Nitrotolylthioharnstoff (343), $C_6H_3NO_2CH_3NHCSNH_2$. Citronengelbes, bei 176° schmelzendes Krystallpulver.

Aethyltolylthioharnstoff (345), $C_6H_4CH_3NHCSNHC_2H_5$. Schiefe, rhombische, bei 93° schmelzende Tafeln.

Acetalyltolylthioharnstoff (384), $C_6H_4CH_3NHCSNHCH_2CH(OC_2H_5)_2$. Durch Vereinigung von Amidoacetal und Tolylsenföl entstehend, bildet bei 54—56° schmelzende Krystalle, welche aus Lösungsmitteln ölig abgeschieden werden.

Pikrat, $C_{14}H_{22}N_2SO_2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe, bei 205° schmelzende Blättchen.

Allylthioharnstoff (346), $C_6H_4CH_3NHCSNHC_3H_5$. Bei 99° schmelzende Blättchen. Beim Einleiten von Cyan in die alkoholische Lösung entsteht ein Cyanid, welches durch Erwärmen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure in

Oxalylallylthioharnstoff (347), $CS{<}^{NC_3H_5}_{NC_7H_7}{>}C_2O_2$, übergeführt wird. Goldgelbe, bei 157° schmelzende Nadeln.

Phenyltolylthioharnstoff (347), $C_6H_4CH_3NHCSNHC_6H_5$. Bei 141° schmelzende Krystalle.

m-Nitrophenyltolylthioharnstoff (343), $C_6H_4CH_3NHCSNHC_6H_4NO_2$. Bei 173° schmelzende Nadeln.

Phenyl-o-Nitrotolylharnstoff (343), $C_6H_3NO_2CH_3NHCSNHC_6H_5$. Bei 143° schmelzende Krystalle.

m-Nitrophenyl-o-Nitrotolylthioharnstoff (343), $C_6H_3NO_2CH_3NHCSNHC_6H_4NO_2$. Bei 188° schmelzende Krystalle.

Methylphenyltolylthioharnstoff (349), $C_6H_4CH_3NHCSN{<}^{CH_3}_{C_6H_5}$. Rhombische, bei 124° schmelzende Tafeln.

Aethylphenylthioharnstoff (349), $C_6H_4CH_3NHCSN{<}^{C_2H_5}_{C_6H_5}$. Schmilzt bei 90°.

Di-p-Tolylthioharnstoff, $C_6H_4CH_3NHCSNHC_6H_4CH_3$. Zur Darstellung (331) wird p-Toluidin mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol gekocht. Er entsteht als Nebenprodukt bei vielen Reactionen. Grosse, zugespitzte, trimetrische (330) Säulen, welche bei 176° schmelzen. In Wasser nicht, in kaltem Alkohol kaum löslich. Wird die alkoholische Lösung mit Quecksilberoxyd behandelt, so entsteht Ditolylharnstoff. Die Einwirkung von Jodalkylen verläuft in der beim Di-o-Tolylthioharnstoff beschriebenen Weise. Die entstehenden Verbindungen zeigen ein den o-Derivaten analoges Verhalten. (Siehe o-Ditolylthioharnstoff).

Methyläther (342) (Tolylimidotolylcarbaminthiomethyl), $C_6H_4CH_3NHC{\lessgtr}^{NC_6H_4CH_3}_{SCH_3}$. Farblose, bei 128° schmelzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leichter in heissem, in Aether und Benzol. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Methylmercaptan und Diphenylharnstoff, mit Anilin Phenylditolylguanidin.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_2S\cdot HCl$, schmilzt bei 173°, Sulfat, $C_{16}H_{18}N_2S\cdot H_2SO_4$, bei 155—156°.

Aethyläther (342), $C_6H_4CH_3NHC{\lessgtr}^{NC_6H_4CH_3}_{SC_2H_5}$. Farblose, bei 87° schmelzende Nadeln. Das schwer lösliche Chlorhydrat, $C_{17}H_{20}N_2S\cdot HCl$, schmilzt bei 180°.

Aethylenäther (342), $C_6H_4CH_3N—C{\lessgtr}^{NC_6H_4CH_3}_{SC_2H_4}$. Bei 112° schmelzende Blätt-

chen, schwer in kaltem, leichter in heissem Alkohol löslich. Unzersetzt flüchtig. Chlorhydrat krystallisirt in wasserfreien, bei 219° schmelzenden Prismen. Sulfat, $C_{17}H_{18}N_2S \cdot SO_4H_2$, schmilzt bei 194°.

o-Nitroditolylthioharnstoff (343), $C_6H_4CH_3NHCSNHC_6H_3NO_2CH_3$. Bei 189° schmelzende Nadeln.

o-Dinitroditolylthioharnstoff (343), $(C_6H_4NO_2CH_3NH)CS$. Schmilzt bei 207°.

Acetyltolylthioharnstoff (350), $C_6H_4CH_3NHCSNHCOCH_3$, entsteht aus Acetylrhodanid und p-Toluidin, und krystallisirt in feinen, bei 175—176° schmelzenden Nadeln. Leicht in Aether, sehr leicht in heissem Alkohol löslich.

Benzoyltolylthioharnstoff (351), $C_6H_4CH_3NHCSNHCOC_6H_5$, aus Benzoylrhodanid und p-Toluidin dargestellt, krystallisirt in langen, bei 165° schmelzenden Prismen.

Carbonylphenyltolylthioharnstoff (353), $C_{15}H_{12}N_2SO$, entsteht durch Einwirkung von Phosgen auf Phenyltolylthioharnstoff. Glänzende, weisse Nadeln, welche bei 89° schmelzen. Löslich in heissem Alkohol, in Eisessig, Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und concentrirter Schwefelsäure.

Carbonylditolylthioharnstoff, $\begin{matrix} C_6H_4CH_3N=C-N-C_6H_4CH_3 \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \;\;\;\; | \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\; S-CO \end{matrix}$. Derselbe entsteht durch Einwirkung von in Benzol gelöstem Phosgen auf Ditolylthioharnstoff (352) und durch Entschwefeln des Thiocarbonylditolylthioharnstoffs (353) mit Quecksilberoxyd. Lange, seideglänzende Nadeln, welche bei 116° (112°) schmelzen. Leicht in Aether und Benzol, weniger in kaltem Alkohol, nicht in Wasser löslich. Zerfällt beim Erhitzen in Carboditolylimid und Kohlenoxysulfid. Beim Kochen mit Salzsäure oder alkoholischem Kali entsteht Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ditolylharnstoff, mit alkoholischem Ammoniak Harnstoff und Ditolylthioharnstoff.

Thiocarbonylditolylthioharnstoff (353), $\begin{matrix} C_6H_4CH_3N=C-N-C_6H_4CH_3 \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \;\;\;\; | \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\; S-CS \end{matrix}$. Zur Darstellung wird Ditolylthioharnstoff in Aether suspendirt, mit einer ätherischen Lösung von Chlorkohlensulfid versetzt, nach einer halben Stunde abfiltrirt und das beim Verdunsten des Aethers Zurückbleibende umkrystallisirt. Lange, gelbliche Nadeln, welch bei 109° schmelzen. In Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol, in Aether, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

Tolylthiobiuret (358), $C_6H_4CH_3NHCSNHCSNH_2$, entsteht durch Erhitzen von 2 Thln. p-Toluidin mit 1 Thl. Persulfocyansäure, und krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen, bei 158° schmelzenden Nadeln. Aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure fällbar.

Aethylverbindung (358), $C_9H_{10}N_3S_2C_2H_5$. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Lösung des Biurets in Alkohol und wässerigem Ammoniak dargestellt, krystallisirt in grossen, bei 134° schmelzenden Nadeln.

Acetylverbindung (358), $C_9H_{10}N_3S_2 \cdot COCH_3$. Gelbliche, bei 166° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

p-Tolyloxaminsäure, Oxaltoluidsäure (354), $C_6H_4CH_3NHCOCO_2H$. Zur Darstellung wird 1 Mol. p-Toluidin mit 1 Mol. Oxalsäurediäthyläther am Rückflusskühler erhitzt, und das Produkt mit kaltem Alkohol behandelt, wobei das mitentstandene Oxatoluid ungelöst bleibt. Der Aether wird mit alkoholischem Kali verseift und das Kaliumsalz mit Salzsäure zerlegt. Krystallisirt aus

Benzol in farblosen, bei 168—170° schmelzenden Nadeln. In kaltem Wasser wenig, leicht in heissem und in Alkohol löslich.

Bariumsalz, $(C_9H_8NO_3)_2Ba$. Schwer lösliche Schuppen.

Aethyläther, $C_9H_8NO_3 \cdot C_2H_5$. In Alkohol leicht lösliche, bei 66—67° schmelzende Schuppen. Liefert mit Phosphorpentachlorid das bei 59—60° schmelzende Chlorid, $C_6H_4CH_3NHCCl_2CO_2C_2H_5$.

m-Nitrotolyloxaminsäure (355), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NH}COCO_2H + H_2O$, entsteht neben Dinitroxatoluid beim Erhitzen von Oxalsäure mit m-Nitro-p-Toluidin auf 110—130°. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelbrothen Blättchen, welche bei 100° Wasser verlieren und sich bei 150° ohne zu schmelzen zersetzen.

Natriumsalz, $C_9H_7N_2O_5 \cdot Na + H_2O$. Gelbe, in Wasser leicht lösliche Nädelchen.

Bariumsalz, $(C_9H_7N_2O_5)_2Ba + 3H_2O$. Gelbe, in Wasser schwer lösliche Nädelchen.

Aethyläther, $C_9H_7N_2O_5C_2H_5$. Schmilzt bei 127—128°.

p-Tolyloxamid (103), $C_6H_4CH_3NHCOCONH_2$, entsteht analog der o-Verbindung aus p-Toluidincyanid. Leicht in Alkohol lösliche Nadeln, welche bei 236—237° schmelzen.

Oxatoluid, $C_6H_4CH_3NHCOCONHC_6H_4CH_3$. Dasselbe entsteht, neben etwas Formotoluid, beim Erhitzen von oxalsaurem p-Toluidin (356). Farblose Blättchen oder derbe Nadeln, welche bei 263° schmelzen. Siedet (357) unter 60 Millim. Druck bei 300 und sublimirt (103) leicht. Leicht löslich in kochendem Eisessig, schwer in kochendem Alkohol, Benzol und Chloroform.

m-Dinitrooxtoluid (355), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NH}COCO\underset{4}{NH}C_6H_3\underset{3}{NO_2}\underset{1}{CH_3}$. Durch Nitriren von Oxatoluid und durch Schmelzen von m-Nitro-p-Toluidin mit Oxalsäure dargestellt, ist ein gelbes Pulver.

Tetratolyloxamid (359), $(C_6H_4CH_3)_2NCOCON(C_6H_4CH_3)_2$, aus Ditolylharnstoffchlorid und Natrium dargestellt, krystallisirt in kleinen, glänzenden, bei 100—101·5° schmelzenden Blättchen.

Ditolylparabansäure; siehe Bd. V., pag. 42.

Malon-p-Toluidsäure (106), $C_6H_4CH_3NHCOCH_2CO_2H$, entsteht durch einstündiges Erhitzen molekularer Mengen von Malonsäure und p-Toluidin auf 105°. Lange, farblose Nadeln, welche bei 156° unter Zersetzung schmelzen. Löslich in Chloroform und Aether, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol.

Calciumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca + 4\frac{1}{2}H_2O$. Lange, feine Nadeln.

Bariumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba + 5H_2O$. Glänzende, farblose Säulen.

Kupfersalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu + 2H_2O$. Mikroskopische Nädelchen.

Aethyläther, $C_{10}H_{10}NO_3 \cdot C_2H_5$. Grosse, rhombische Tafeln.

Aethoxacettoluid (360), $C_6H_4CH_3NHCOCH_2COCO_2C_2H_5$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Acettoluid auf eine Lösung von Natriumäthylat und Oxaläther in Benzol, neben Xanthooxaltoluid. Krystallisirt aus Benzol in gelblichen, glänzenden Blättchen, welche bei 134—135° schmelzen. In Wasser nicht, in Aether und Alkohol leicht löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid rothviolett gefärbt.

p-Tolylsuccinaminsäure (108), $C_6H_4CH_3NHCOC_2H_4CO_2H$. Das Bariumsalz entsteht beim Kochen von Tolylsuccinimid mit Barytwasser. Die Säure schmilzt bei 157°.

Bariumsalz, $(C_{11}H_{12}NO_3)_2Ba + H_2O$. Weisse, glänzende Schuppen.

Tolylsuccinamid (108), $C_6H_4CH_3NHCOC_2H_4CONH_2$, wie die o-Verbindung dargestellt, schmilzt bei 148°.

Tolylsuccinimid (108, 110), $C_6H_4CH_3N<^{CO}_{CO}>C_2H_4$, wird durch Erhitzen von gleichen Gewichtstheilen Bernsteinsäure und p-Toluidin dargestellt. Lange bei 150° schmelzende Nadeln. Siedet unter 733 Millim. Druck bei 344—345°. Unlöslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und Chloroform.

o-Nitrotolylsuccinimid (356), $C_6H_3CH_3NO_2N<^{CO}_{CO}>C_2H_4$, durch Nitriren des vorigen dargestellt, krystallisirt in gelben, bei 140° schmelzenden Nadeln.

Succintoluid (108, 356), $C_6H_4CH_3NHCOC_2H_4CONHC_6H_4CH_3$, analog der o-Verbindung dargestellt, krystallisirt in weissen, bei 256° schmelzenden Nadeln.

Dinitrosuccintoluid (356), $(C_6H_3CH_3NO_2NH)_2C_2O_2C_2H_4$. Gelbe, bei 217° schmelzende Nadeln.

Tetranitrosuccintoluid (356), $(C_6H_2CH_3(NO_2)_2NH)_2C_2O_2C_2H_4$. Mikroskopische Nadeln, nicht unzersetzt schmelzbar.

Fumarsäureditoluid, $C_6H_4CH_3NHCOC_2H_2CONHC_6H_4CH_3$. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von p-Toluidin (361) auf die ätherische Lösung von Fumarsäurchlorid und durch Erhitzen von Aepfeläureditoluid (180) mit Acetanhydrid auf 160°. Krystallisirt aus Anilin in farblosen Nadeln, welche bei 360° noch nicht schmelzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Aepfelsäureditoluid (180), $\begin{matrix}CHOHCONHC_6H_4CH_3\\ |\\ CH_2CONHC_6H_4CH_3\end{matrix}$, entsteht durch Erhitzen von 62 Thln. Aepfelsäure und 100 Thln. p-Toluidin auf 150—160°. Bei 205—208° schmelzende Krystalle. In Wasser, Alkali, Chloroform nicht löslich, schwer in Benzol und Aceton, sehr schwer in Alkohol und Aether, löst sich in heissem Eisessig und concentrirter Schwefelsäure.

Weinsäureditoluid (181), $(CHOHCONHC_6H_4CH_3)_2$, durch Erhitzen von weinsaurem p-Toluidin dargestellt, krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 264° unter Zersetzung schmelzen.

Diacetylverbindung (181), $(CHO(COCH_3)CONHC_6H_4CH_3)_2$, schmilzt bei 202°.

Cineolsäuretoluid (361), $C_8H_{14}O<^{CONHC_6H_4CH_3}_{CO_2H}$, entsteht durch Einwirkung von p-Toluidin auf die ätherische Lösung des Anhydrides, und scheidet sich aus einem Gemisch gleicher Theile Aether und Aethylalkohol krystallinisch ab. Schmilzt bei 125—126°. Giebt ein amorphes Silbersalz.

p-Toluidophtalimid (191, 363), $C_6H_4<^{CO}_{CO}>NC_6H_4CH_3$, entsteht beim Schmelzen molekularer Mengen p-Toluidin und Phtalsäure. Sublimirbare Nadeln, welche bei 202 resp. 204° schmelzen. In heissem Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, wenig löslich in heissem Alkohol.

p-Toluidoäthylphtalimid (174), $C_6H_4<^{CO}_{CO}>NC_2H_4NHC_6H_4CH_3$. Dasselbe wird durch Erhitzen von p-Toluidin und Bromäthylphtalimid dargestellt. Es entsteht neben Diphtalyläthylentolyltriamin, $C_6H_4CH_3N<^{C_2H_4NC_2O_2C_6H_4}_{C_2H_4NC_2O_2C_6H_4}$. Dünne, hellgelbe Krystalle, welche bei 96° schmelzen. Sehr leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer in Aether und kaltem Alkohol, nicht in Wasser und Ligroïn löslich.

Citrotoluidsäure (364), $C_6H_4CH_3N<^{CO}_{CO}>C_3H_4OH\cdot CO_2H$. Zur Dar-

stellung mischt man eine heisse concentrirte Lösung von Citronensäure in Alkohol, mit 1 Mol. p-Toluidin, und erhitzt die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle 2 Stunden auf 160—170°. Scheidet sich aus Wasser in kleinen, weissen, bei 172·5° schmelzenden Krystallen ab. Leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser löslich.

Citroditoluidsäure (364), $(C_6H_4CH_3NHCO)_2C_3H_4OH \cdot CO_2H$, entsteht durch Lösen von Citroditoluid in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, und krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 161° schmelzenden Nadeln. In Aether und Alkohol löslich, unlöslich in Wasser. Das Natriumsalz ist schwer löslich.

Citroditoluid (364), $C_6H_4CH_3N{<}^{CO}_{CO}{>}C_3H_4OHCONHC_6H_4CH_3$, wird durch dreistündiges Erhitzen von 1 Mol. Citronensäure und 2 Mol. p-Toluidin dargestellt. Scheidet sich aus Alkohol oder Eisessig in kleinen, gelben, bei 205° schmelzenden Krystallen ab. Nicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Aether löslich.

Citrotritoluid (364), $(C_6H_4CH_3NHCO)_3C_3H_4OH$, entsteht durch zehnstündiges Erhitzen von 1 Mol. Citronensäure mit 3 Mol. p-Toluidin auf 140—145°. Krystallisirt aus Alkohol in weissen, mikroskopischen Nädelchen, welche bei 189° schmelzen. Nicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich.

Schleimsäuretoluid (365), $(C_6H_4CH_3NH)_2C_6H_8C_6$, entsteht beim Erhitzen von schleimsaurem Toluidin oder von Schleimsäurediäthyläther mit Toluidin. Dünne, in den gewöhnlichen Flüssigkeiten unlösliche Blättchen.

p-Toluidoalkohole, p-Toluidoaldehyde, p-Toluidoketone und p-Toluidozucker.

p-Toluid des Perchlormethylmercaptans (118), $C_6H_4CH_3NHSCCl_3$, entsteht analog der o-Verbindung und zeigt dasselbe Verhalten. Bräunliche, sehr zersetzliche Krystalle. Verliert bei längerem Kochen mit Alkohol sämmtliches Toluidin. Mit alkoholischem Kali entsteht die Verbindung $C_6H_4CH_3NSCCl_2$. Weisse Nädelchen, welche bei 138° unter Bräunung schmelzen.

Oxäthentoluidin, Toluidoäthylalkohol (366), $C_6H_4CH_3NHCH_2CH_2OH$. Zur Darstellung bleibt ein Gemenge von gleichen Molekülen p-Toluidin und Aethylenoxyd drei Tage stehen und das Produkt, welches ausser Oxäthentoluidin auch Dioxäthentoluidin enthält, destillirt, wobei zuerst Oxäthentoluidin übergeht. Weisse Krystallbüschel, welche bei 37° schmelzen. Siedet bei 286—288°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser. Starke Base.

Sulfat $C_9H_{13}NO \cdot SO_4H_2$. Farblose, bei 110—111° schmelzende Prismen.

Oxalat, $(C_9H_{13}NO)_2C_2H_2O_4$. Weisse, bei 121—122° schmelzende Krystallbüschel.

Methyloxäthentoluidin, $C_6H_4CH_3N{<}^{CH_3}_{CH_2CH_2OH}$. Das Jodhydrat entsteht aus Jodmethyl und Oxäthentoluidin bei 56—75°. Die Base siedet bei 290—300°. Mit Jodmethyl entsteht

Dimethyloxäthentoluidinjodid, $C_6H_4CH_3N{<}^{CH_3}_{C_2H_4OH} \cdot JCH_3$. Dasselbe ist flüssig und giebt mit Silberoxyd die freie Base.

Dioxäthentoluidin (366), $C_6N_4CH_3N(CH_2CH_2OH)_2$. Syrup, welcher bei 338—340° siedet.

Propoxyltoluidin (367), $C_6H_4CH_3NHC_3H_6OH$, entsteht aus Propylenoxyd und p-Toluidin und krystallisirt aus Ligroïn in farblosen, bei 74° schmelzenden Nadeln. Siedet unter geringer Zersetzung bei 293° (corr.). In Wasser unlöslich, in Benzol und Aether sehr leicht löslich.

Dioxalat, $C_{10}H_{15}NO \cdot C_2H_2O_4$. Perlmutterglänzende, bei 151° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Tafeln.

Anhydroformaldehydtoluidin (368), $C_6H_4CH_3NCH_2$ oder $(C_6H_4CH_3NCH_2)_x$, ist aus rohem Formaldehyd und p-Toluidin dargestellt. In Alkohol schwer, in Aether und Benzol leicht lösliche Krystalle. Beim Erwärmen mit Alkohol oder Benzol entsteht eine in Toluol schwer lösliche Modifikation.

Diäthylidenditolyldiamin (369), $(C_6H_4CH_3N)_2(CHCH_3)_2$, durch Erwärmen von p-Toluidin mit Aldehyd dargestellt, bildet warzige, gegen 60° schmelzende Krystalle.

Trichloräthylidenditolyldiamin (370), $(C_6H_4CH_3NH)_2CHCCl_3$, entsteht beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Chloral und p-Toluidin, und krystallisirt in grossen, bei 114—115° schmelzenden Säulen.

Trichloräthylidenoxäthyltoluidin (370), $C_6H_4CH_3NHCH{<}^{OC_2H_5}_{CCl_3}$, entsteht neben dem vorigen bei gelindem Erwärmen einer alkoholischen Lösung gleicher Moleküle Chloral und p-Toluidin. Sehr grosse, bei 76—77° schmelzende Krystalle. In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform äusserst leicht löslich.

Jodäthylidenditolyldiamin (371), $(C_6H_4CH_3NH)_2CHCH_2J$, aus Jodaldehyd und p-Toluidin dargestellt, krystallisirt in orangegelben Tafeln oder Prismen.

Diallylidenditolyldiamin (369), $(C_6H_4CH_3N)_2(C_3H_4)_2$. Terpentinähnliche Masse.

Furfurtoluidin (372), $C_{19}H_{22}N_2O_2$. Braune, amorphe Substanz.

Benzoylaldehydtoluidin (373), $C_6H_4CH_3NCHCH_2COC_6H_5$, aus der Natriumverbindung des Aldehydes und p-Toluidinsalz dargestellt, bildet intensiv gelb gefärbte Krystallblättchen, welche bei 160—163° schmelzen.

Phenacyl-p-Toluid (119, 374), $C_6H_4CH_3NHCH_2COC_6H_5$, entsteht neben dem bei 155° schmelzenden Diphenacyltoluid, von welchem es durch Alkohol oder concentrirte Salzsäure zu trennen ist, durch Einwirkung von Phenacylbromid auf p-Toluidin in alkoholischer Lösung. Gelbe, bei 127° (119) resp. 134° (374) schmelzende Tafeln, leicht in Benzol, schwer in Alkohol und Eisessig löslich. Die Salze sind krystallinisch. Durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht je nach der Concentration der Säure ein Mono- oder Dinitroderivat.

Chlorhydrat (119), $C_6H_4CH_3NHCH_2COC_6H_5 \cdot HCl$. Weisse Nadeln.

Acetylderivat (119), $C_6H_4CH_3N{<}^{COCH_3}_{CH_2COC_6H_5}$. Weisse, bei 89° schmelzende Nadeln.

Phenacyl-m-Nitro-p-Toluid, $\overset{1}{C_6H_4}\overset{3}{CH_3}NO_2\overset{4}{N}HCH_2COC_6H_5$, auch durch Einwirkung von m-Nitro-p-Toluidin auf Bromacetophenon dargestellt, krystallisirt in goldgelben Nadeln, welche bei 163—165° unter Zersetzung schmelzen.

Dinitrophenacyltoluid, $C_{15}H_{13}O_5N_3$. Goldgelbe, bei 186° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

p-Methoxybenzophenon (375), $C_6H_4CH_3N = C{<}^{C_6H_5}_{C_6H_4OCH_3}$, entsteht aus dem Ketonchlorid und p-Toluidin, neben einem isomeren Oel. Intensiv gelbe, bei 96° schmelzende Pyramiden, welche durch Säuren in Keton und Base gespalten werden.

Dextrose-p-Toluid (393), $C_6H_4CH_3NC_6H_{12}O_5 + \frac{1}{2}H_2O$, durch Erwärmen von Dextrose mit p-Toluidin in alkoholischer Lösung dargestellt, krystallisirt in dünnen Blättchen. Es ist linksdrehend.

Galactose-p-Toluid (393), $C_6H_4CH_3NC_6H_{12}O_5$, analog dem vorigen aus Galactose dargestellt, bildet nadelförmige Krystalle, welche bei 130° sich bräunen und bei 139° schmelzen. Es ist linksdrehend.

p-Toluidosäuren.

p-Toluidoessigsäure, p-Tolylglycin (376), $C_6H_4CH_3NHCH_2CO_2H$. Dieselbe entsteht beim Verseifen des Aethyläthers mit concentrirter Kalilauge und wird durch Umkrystallisiren aus Chloroform gereinigt. Farblose, bei 115—118° schmelzende Blättchen. Sehr leicht löslich in Alkohol, in heissem Wasser, in wässrigen Alkalien und verdünnten Mineralsäuren, ziemlich leicht in heissem Benzol, Chloroform, kaltem Wasser, schwer in kaltem Benzol, Chloroform und Aether.

Aethyläther (376, 377), $C_6H_4CH_3NHCH_2CO_2C_2H_5$, durch Erhitzen von 100 Grm. Chloressigäther und 175 Grm. p-Toluidin auf 100° dargestellt, bildet asymmetrische Krystalle, welche bei 48—49° schmelzen. Siedet bei 279°.

Amid (377), $C_6H_4CH_3NHCH_2CONH_2$, durch Erwärmen gleicher Moleküle Chloracetamid und p-Toluidin auf 100° dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 162—163° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen.

Nitril (377), $C_6H_4CH_3NHCH_2CN$. Bei 120° schmelzende Nadeln.

Anilid (377), $C_6H_4CH_3NHCH_2CONHC_6H_5$, durch Erhitzen von Chloressiganilid mit etwas mehr als 2 Mol. Toluidin dargestellt, krystallisirt aus Wasser in feinen, weissen, bei 82—83° schmelzenden Nadeln.

Toluid (377), $C_6H_4CH_3NHCH_2CONHC_6H_4CH_3$. Dasselbe entsteht durch Erhitzen von Chloracetamid oder Chloracetylchlorid mit 2 Mol., von Chloressigsäure mit 3 Mol. Toluidin. Es bildet sich ferner beim Kochen von Glyoxalnatriumsulfit (378) mit 2 Mol. Toluidin in alkoholischer Lösung. Farblose, bei 135—136° schmelzende Blättchen.

Acet-p-Tolylglycin, $C_6H_4CH_3N<{CH_2CO_2H \atop COCH_3}$, entsteht durch Verseifen des Aethers (379) und durch Einwirkung von Acetanhydrid (376) auf Tolylglycin. Perlmutterglänzende Schuppen, welche bei 174—175° schmelzen. Leicht löslich in heissem Alkohol, unlöslich in Ligroïn.

Natriumsalz, $C_{11}H_{12}NO_3Na \cdot 3H_2O$. Weisse Blättchen.

Chloracet-p-Tolylglycin (376), $C_6H_4CH_3N<{CH_2CONHC_6H_4CH_3 \atop COCH_2Cl}$, aus Glycintoluid und Chloracetylchlorid dargestellt, krystallisirt in feinen, bei 158° schmelzenden Nadeln.

m-Nitro-Tolylglycin (380), $C_6H_4\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NO_2}\underset{4}{NHCH_2CO_2H}$, entsteht beim Erhitzen von m-Nitro-p-Toluidin mit Bromessigsäure auf 120—130°. Rothbraune, prismatische Kryställchen, welche bei 189—190° unter Zersetzung schmelzen. Sehr wenig in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heissem Alkohol und Essigsäure löslich.

p-Tolylhydantoïnsäure (381), $C_6H_4CH_3N<{CH_2CO_2H \atop CONH_2}$. Dieselbe entsteht neben Tolylharnstoff, Tolylhydantoïn und einem bei 174° schmelzenden Körper beim Zusammenschmelzen molekularer Mengen Tolylglycin und Harnstoff. Beim Auskochen des Gemenges mit Alkohol bleiben die beiden letzteren Substanzen ungelöst, die in Alkohol gelösten, Tolylhydantoïnsäure und Tolylharnstoff, werden durch Ammoniak, in welchem nur die Säure löslich ist, getrennt. In kaltem Wasser und Alkohol unlösliches Pulver. Sehr allmählich in siedendem Alkohol, leicht in Ammoniak löslich. Zersetzt sich oberhalb 200°.

Tolylhydantoïn (381), $C_{10}H_{10}N_2O_2$, dessen Bildung beim vorigen besprochen wurde, wird von dem bei 174° schmelzenden Körper durch siedendes

Wasser getrennt und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in feinen, bei 210° schmelzenden Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser.

Di-p-Tolylhydantoïn (113), $C_6H_4CH_3NCH_2CONC_6H_4CH_3$, aus p Tolyl-
└— CO —┘

glycintoluid und Phosgen dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 175° schmelzenden Blättchen.

p-Tolylthiohydantoïn, $C_6H_4CH_3N - CO - CH_2 - NH$. Das Kaliumsalz
└——— CS ———┘

(183) der entsprechenden Hydantoïnsäure entsteht beim Kochen äquivalenter Mengen Aetzkali, Glycocoll und p-Tolylsenföl in alkoholischer Lösung. Durch Salzsäure wird das Salz zuerst unter Abscheidung ölförmiger Hydantoïnsäure zerlegt, welche bald in das krystallinische Hydantoïn übergeht. Letzteres entsteht auch beim Schmelzen von Tolylsenföl mit Glycocoll (382). Farblose, bei 210° schmelzende Krystalle.

$$C_6H_4CH_3N - CO - \overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H} - NH$$

p-Tolylmethylthihydantoïn (183, 382), $C_6H_4CH_3N - CO - CH(CH_3) - NH$.
└——— CS ———┘

Wie das vorige aus Alanin und p-Tolylsenföl dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen, bei 197° schmelzenden Prismen. Die Hydantoïnsäure ist ein Oel, welches bald in das Anhydrid übergeht.

p-Tolyldimethylthihydantoïn (183), $C_6H_4CH_3NCOC(CH_3)_2NH$, aus
└—— CS ——┘

α-Amidoisobuttersäure und p-Tolylsenföl dargestellt, schmilzt bei 85°.

p-Tolylimidodiessigsäure (113), $C_6H_4CH_3N{<}{\substack{CH_2CO_2H\\ CH_2CO_2H}} + \frac{1}{2}H_2O$.
Dieselbe entsteht beim Erhitzen einer wässrigen Lösung von 10 Grm. p-Tolylglycin, 6 Grm. Chloressigsäure und 10 Grm. wasserfreier Soda auf dem Wasserbade. Glänzende Nadeln, welche sich bei 100° unter Wasserabgabe zersetzen und bei 120° vollständig schmelzen. In Alkohol, Aether, Aceton, heissem Chloroform und Wasser leicht, in Benzol schwer löslich, unlöslich in Ligroïn.

Toluidinsalz (113, 394), $C_6H_4CH_3N{<}{\substack{CH_2CO_2NH_3C_6H_4CH_3\\ CH_2CO_2H}}$, entsteht beim Erhitzen von p-Toluidin mit Chloressigsäure und krystallisirt aus Wasser in strohgelben Nadeln, welche bei 166—168° unter Zersetzung schmelzen.

Monamid (113), $C_6H_4CH_3N{<}{\substack{CH_2CO_2NH_4\\ CH_2COOH}}$. Bei 222° schmelzende Krystalle.

Monotoluid (113), $C_6H_4CH_3N{<}{\substack{CH_2CONHC_6H_4CH_3\\ CH_2CO_2H}}$. Bei 222° schmelzende Nadeln.

Ditoluid (113), $C_6H_4CH_3N(CH_2CONHC_6H_4CH_3)_2$. Farblose, bei 213—215° schmelzende Nädelchen.

Toluidamid (113), $C_6H_4CH_3N{<}{\substack{CH_2CONH_2\\ CH_2CONHC_6H_4CH_3}}$. Farblose, bei 209° schmelzende Nadeln.

α-p-Toluidopropionsäure, $C_6H_4CH_3NHCH{<}{\substack{CO_2H\\ CH_3}}$. Der Aethyläther entsteht beim Erwärmen von 3 Mol. Toluidin und 1 Mol. α-Brompropionsäureäther (121), und liefert durch Verseifen die Säure. Silberglänzende, Fischschuppen ähnliche Blättchen, welche bei 158° schmelzen. Schwer löslich in Ligroïn, kaltem Wasser, Benzol, verdünnter Essigsäure, leicht in Aceton, Chloroform, Aether, Alkohol, Eisessig und heissem Benzol. Die Säure ist wahrscheinlich identisch mit der aus dem unten beschriebenen Nitril (122) dargestellten, welche bei 152° schmelzende Blättchen bildet.

Aethyläther (121), $C_6H_4CH_3NHCH<^{CO_2C_2H_5}_{CH_3}$. Grosse, bei 35° schmelzende Tafeln. Siedet bei 278—279°.

Acettoluidopropionsäure (121), $C_6H_4CH_3N(COCH_3)CH<^{CO_2H}_{CH_3}$, mittelst Acetanhydrid oder Acetylchlorid dargestellt, krystallisirt in weissen, bei 166° schmelzenden Blättchen.

Amid (122), $C_6H_4CH_3NHCH<^{CONH_2}_{CH_3}$, durch Behandlung des Nitrids mit kaltem Vitriolöl dargestellt, krystallisirt in platten, bei 145° schmelzenden Nadeln.

Nitril (122), $C_6H_4CH_3NHCH<^{CN}_{CH_3}$, entsteht durch Erhitzen von Aldehydohydrocyanid mit p-Toluidin bei 100°. Bei 81—82° schmelzende Blättchen.

β-p-Toluidopropionsäure, (383), $C_6H_4CH_3NHCH_2CH_2CO_2H$, entsteht beim Kochen von 2 Mol. p-Toluidin, 1 Mol. β-Jodpropionsäure und Wasser, und krystallisiert aus heissem Benzol in perlmutterglänzenden, bei 86° schmelzenden Blättchen. In Aether, Alkohol, Aceton, Eisessig, verdünnten Mineralsäuren, in heissem Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich, ziemlich leicht in heissem Wasser und Chloroform, wenig in Ligroïn und kaltem Wasser. 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 3 Thle. Silbersalz krystallisiert in Blättchen.

m-Nitro-p-Toluidopropionsäure, $C_6H_4\underset{1}{C}H_3\underset{3}{N}O_2\underset{4}{N}HC_2H_4CO_2H$, entsteht beim Erhitzen von 2 Mol. Nitrotoluidin (Schmp. 114°) mit 1 Mol. α-Brompropionsäureauf 115—120° und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelbrothen, bei 148° schmelzenden Blättchen.

α-p-Toluidonormalbuttersäure (123), $C_6H_4CH_3NHCH<^{CO_2H}_{C_2H_5}$. Dieselbe entsteht beim Verseifen des Aethyläthers und krystallisirt aus Aether in glänzenden Blättchen, welche bei 153—156° schmelzen. Schwer löslich in kaltem und heissem Wasser, in Chloroform, Benzol, Ligroïn, wenig in Aceton, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und verdünnten Mineralsäuren.

Aethyläther (123), $C_6H_4CH_3NHCH<^{CO_2C_2H_5}_{C_2H_5}$, aus p-Toluidin und α-Bromnormalbuttersäureäther dargestellt, krystallisirt in grossen, farblosen Prismen, welche bei 30·5° schmelzen. Siedet bei 278—280°. Spec. Gew. = 1·011 bei 20°.

Acetylderivat (123), $C_6H_4CH_3NCOCH_3CH<^{CO_2H}_{C_2H_5}$. Bei 149° schmelzende Krystalle.

p-Toluidoisobuttersäure (124), $C_6H_4CH_3NHC_3H_6CO_2H$. Beim Erhitzen von p-Toluidin mit α-Bromisobuttersäureäther entsteht Toluidoisobuttersäureäther, welcher unter 781·5 Millim. Druck bei 278° siedet, und in einer Kältemischung theilweise zu grossen, bei 36° schmelzenden Krystallen erstarrt. Beim Verseifen liefert derselbe α-und β-Toluidoisobuttersäure, welche durch Behandlung mit Benzol von einander getrennt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

α-p-Toluidoisobuttersäure (124), $C_6H_4CH_3NHC(CH_3)_2CO_2H$. Dieselbe krystallisirt aus Aceton in langgestreckten, flachen Tafeln, welche bei 149—150° schmelzen. Schwer in Ligroïn, wenig in Schwefelkohlenstoff, etwas leichter in heissem Wasser löslich.

Acetyl-α-p-Toluidoisobuttersäure (124), $C_6H_4CH_3N<^{COCH_3}_{C(CH_3)_2CO_2H}$, aus der Säure und Acetylchlorid dargestellt, krystallisirt in glänzenden, bei 143—145° schmelzenden Blättchen.

β-p-Toluidoisobuttersäure (124), $C_6H_4CH_3NHCH_2CH(CH_3)CO_2H$, krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, dicken Prismen, welche bei 194—196° schmelzen. In Aceton, Eisessig, verdünnten Säuren, Alkohol und

heissem Chloroform leicht, schwer löslich in Aether und Benzol auch in der Hitze, in Ligroïn und kaltem Wasser. Bei der Destillation entsteht Toluidin und das bei 170° schmelzende Lacton, $C_{15}H_{19}NO_3$.

Acetylderivat (124), $C_6H_4CH_3N\langle^{COCH_3}_{CH_2C(CH_3)CO_2H}$. Bei 206° schmelzende Blättchen.

m-Nitro-p-(p)-Toluidobenzoësäure (185, 385), $C_6H_3\begin{cases}CO_2H\ (1)\\ NO_2\ (3)\\ NHC_6H_4CH_3\ (4)\end{cases}$ (4, 1), entsteht durch Einwirkung von p-Toluidin auf m-Nitro-p-Brombenzoësäure. Rothe, bei 275° schmelzende Krystallmasse.

Aethyläther (185), $C_{14}H_{11}N_2O_4\cdot C_2H_5$. Glänzende, dunkelgelbe, bei 115° schmelzende Blättchen.

Natriumsalz (185), $C_{14}H_{11}N_2O_4Na$. Hellrothe Nadeln.

m-Amido-p(p)-Toluidobenzoësäure (185), $C_6H_3CO_2HNH_2NHC_6H_4CH_3$. Durch Reduction der Nitrosäure dargestellt, krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol, in hellbraunen, bei 185·5° schmelzenden Nadeln. Leicht löslich in Alkohol oder Aceton, unlöslich in Wasser.

Aethyläther, $C_{14}H_{13}N_2O_2\cdot C_2H_5$. Farblose, bei 145° schmelzende Nadeln.

Di-p-Toluidobernsteinsäure (Ber. 26, pag. 2767), $\begin{matrix}C_6H_4CH_3NHCHCO_2H\\ |\\ C_6H_4CH_3NHCHCO_2H\end{matrix}$, aus Dibrombernsteinsäure und p-Toluidin dargestellt, ist krystallinisch und schmilzt bei ca. 200°. Färbt sich beim Trocknen schwach gelb. Giebt mit Acetanhydrid den Körper $C_{22}H_{20}N_2O_4$.

Natriumsalz, $C_{18}H_{18}N_2O_4Na_2$. Nadeln.

Aethyläther, $C_{18}H_{18}N_2O_4(C_2H_5)_2$. Weisse, bei 169° schmelzende Nadeln.

Nitrosoderivat, $C_{18}H_{18}N_2O_6(NO)_2$. Kleine, bei 125° schmelzende Nadeln.

Diacetylderivat, $C_{18}H_{18}N_2O_4(COCH_3)_2 + H_2O$. Bei 147° schmelzende Krystalle.

Cyanderivate des p-Toluidins.

p-Toluidincyanid, $\begin{matrix}C_6H_4CH_3NH-C=NH\\ |\\ C_6H_4CH_3NH-C=NH\end{matrix}$. Dasselbe entsteht beim Einleiten von Cyangas (127, 389) in eine alkoholische Lösung von p-Toluidin und beim Erhitzen von Oxalimidoäther (388) mit überschüssigem Toluidin bei 100°. Krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen, vierseitigen Blättchen, welche bei 222° anfangen, zersetzt zu werden und bei 230° schmelzen. Durch Kochen mit verdünnten Säuren entstehen Tolyloxamid, Oxatoluid, Ammoniak und Toluidin. Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff (388) auf 100° wird neben Rhodanwasserstoff Tolylsenföl gebildet. Durch Kochen mit Hydroxylaminsulfat (388) in alkoholischer Lösung entstehen Toluidinsulfat, Oxalendiamidoxim, $\begin{matrix}NH_2-C=NOH\\ |\\ NH_2-C=NOH\end{matrix}$, und Oxalentolyldiamidoxim, $\begin{matrix}C_6H_4CH_3NH-C=NOH\\ |\\ NH_2-C=NOH\end{matrix}$.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_4\cdot 2HCl$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Nitrat, $C_{16}H_{18}N_4\cdot 2NO_3H$. In Wasser und Alkohol leicht, in Aether fast unlösliche Nadeln.

Sulfat, $C_{16}H_{18}N_4\cdot SO_4H_2 + 6H_2O$. Lange, silberglänzende Nadeln. Leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich.

Oxalat, $C_{16}H_{18}N_4\cdot C_2O_4H_2$. Nadeln.

Carbophenyltolylimid (128), $C_6H_5N=C=NC_6H_4CH_3$, analog der Orthoverbindung dargestellt, ist ein Oel, welches nach längerem Stehen glasig erstarrt.

Carboditolylimid (390), $C_6H_4CH_3N=C=NC_6H_4CH_3$. Dasselbe entsteht beim Behandeln einer Lösung von p-Ditolylthioharnstoff in Benzol mit Quecksilberoxyd. Es bildet sich ferner neben Kohlenoxysulfid beim Erhitzen von Carbonylditolylthioharnstoff über seinen Schmelzpunkt. Krystallisirt in dicken Prismen und existirt in zwei Modifikationen (391), welche bei 49—60° und bei 148—149° schmelzen.

Tritolylmelamin (392), $(C_6H_4CH_3NH)_3(N)_3$, aus Cyanurchlorid und p-Toluidin dargestellt, krystallisirt aus Eisessig in farblosen, bei 283° schmelzenden Nadeln.

Diamidotoluole,*) Toluylendiamine, $C_6H_3CH_3{<}{NH_2 \atop NH_2}$.

1. o-o-Toluylendiamin (1), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{6}{NH_2}$. Dasselbe entsteht durch Reduction von o-Nitro-o-Toluidin mit Zinn und Salzsäure. Krystallisirt aus heissem Wasser in weissen bis gelblichen Prismen, welche bei 103·5° schmelzen Durch Eisenchlorid wird die Lösung tief braun gefärbt.

Chlorhydrat, $C_7H_{10}N_2 \cdot HCl$. Farblose Nadeln.

2. o-m-Toluylendiamin (2), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{NH_2}$, entsteht beim Behandeln von m-Nitro-o-Toluidin (Schmp. 97°) mit Zinn und Salzsäure. Röthlich gefärbte, bei 61—62° schmelzende Krystalle. Siedet bei 255°.

Dichlortoluylendiamin (3), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{Cl}\underset{6}{Cl}$, durch Reduction des bei 101—102° schmelzenden Dinitrochlortoluols dargestellt, krystallisirt aus Ligroïn in schwach gefärbten Blättchen, welche bei 110° schmelzen. Bei 25stündigem Kochen mit Eisessig entsteht eine bei 170° schmelzende Anhydrobase.

Trichlortoluylendiamin (4), $C_6H_3Cl_3(NH_2)_2$, durch Reduction des bei 141° schmelzenden Dinitrotrichlortoluols dargestellt, scheidet sich aus Ligroïn in röthlichen Krystallen ab. Schmilzt unter Zersetzung zwischen 195 und 207°. Beim Kochen mit Eisessig entsteht eine bei 300—310° schmelzende Anhydrobase, $C_6Cl_3CH_3{<}{N \atop NH}{>}C-CH_3$.

*) 1) ULLMANN, Ber. 17, pag. 1959. 2) LELLMANN u. WÜRTHNER, Ann. 227, pag. 243. 3) SEELIG, Ann. 237, pag. 164. 4) Ders., Ann. 237, pag. 144. 5) HÜBNER u. SCHÜPPHAUS, Ber. 17, pag. 775. 6) NIETZKI, Ber. 10, pag. 832. 7) Ders., Ber. 10, pag. 1157. 8) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 158, pag. 351. 9) FILETI u. CROSA, Gazz. chim. 18, pag. 306. 10) WURSTER u. RIEDEL, Ber. 12, pag. 1801. 11) KOCH, Ann. 243, pag. 307. 12) BERNTHSEN, Ber. 25, pag. 3128. 13) WEINBERG, Ber. 25, pag. 1610. 14) BÖDDINGHAUS, Ann. 263, pag. 309. 15) LELLMANN u. WÜRTHNER, Ann. 228, pag. 205. 16) NIETZKI, Ber. 12, pag. 2237. 17) HOFMANN, Jahresber. 1861, pag. 513. 18) NÖLTING u. COLLIN, Ber. 17, pag. 268. 19) HEILL u. SCHOOP, Ber. 12, pag. 723. 20) LUSSY, Ber. 7, pag. 1265. 21) GRETE, Ann. 177, pag. 262. 22) RUHEMANN, Ber. 14, pag. 2656. 23) TIEMANN, Ber. 3, pag. 219. 24) LADENBURG Ber. 8, pag. 1211. 25) NIETZKI u. RÖSEL, Ber. 23, pag. 3216. 26) LEYMANN, Ber. 15, pag. 1237. 27) NÖLTING u. STRICKER, Ber. 19, pag. 549. 28) WALLACH, Ann. 234, pag. 354. 29) KOCH, Ann. 153, pag. 132. 30) TIEMANN, Ber. 9, pag. 8. 31) LADENBURG, Ber. 8, pag. 1211. 32) SCHIFF u. VANNI, Ann. 268, pag. 305 u. f. 33) LUSSY, Ber. 8, pag. 292. 34) SNAPE, Chem. soc. 49, pag. 257. 35) STRAUSS, Ann. 148, pag. 157. 36) KÜHN, Ber. 18, pag. 1477. 37) BILLETER u. STEINER, Ber. 20, pag. 228. 38) Dies., Ber. 18, pag. 3292. 40) LUSSY, Ber. 8, pag. 668. 41) SCHNEIDER, Ber. 21, pag. 660. 42) BELL, Ber. 7, pag. 1505. 43) RUHEMANN, Ber. 14, pag. 2656. 44) STÄDEL, Ann. 217, pag. 200. 45) PALMER, Ber. 21, pag. 3501. 46) ZEGA u. BUCH, Journ. pr. Chem. 33, pag. 542. 47) SCHIFF, Ber. 25, pag. 2210. 48) FRIES, Ber. 19, pag. 2058. 49) SCHIFF, Ann. 140, pag. 97. 50) Ders., Ber. 11, pag. 831. 51) Ders.,

Bromtoluylendiamin (5), $C_6H_3CH_3Br(NH_2)_2$, aus Bromnitro-o-Toluidin dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 59° schmelzenden Nadeln. Leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich.

Chlorhydrat, $C_7H_9BrN_2 \cdot HCl$. Farblose, leicht lösliche Nadeln.

Sulfat, $(C_7H_9BrN_2)_2SO_4H_2$. Tafeln.

Methenyltoluylendiamin (5), $C_6H_3CH_3 \langle {}^{NH}_{N} \rangle CH$, durch Reduction der Bromverbindung mit Natriumamalgam dargestellt, krystallisirt aus Benzol in farblosen, bei 143° schmelzenden Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

$(C_8H_8N_2)_2PtCl_4 + 3H_2O$. Orangefarbene, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Methenylbromtoluylendiamin (5), $C_6H_2BrCH_3 \langle {}^{NH}_{N} \rangle CH$, entsteht durch Behandlung von Bromtoluylendiamin mit Ameisensäure. Feine, bei 187° schmelzende Nadeln. Giebt gut krystallisirende Salze.

Pikrat, $C_8H_7BrN_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in gelben, bei 143° schmelzenden Nadeln.

Toluylenthioharnstoff (2), $C_6H_3CH_3 \langle {}^{NH}_{NH} \rangle CS$, entsteht bei längerem Erhitzen von Toluylenchlorhydrat mit Rhodanammonium. Kleine Krystalle, welche bei 326° noch nicht schmelzen.

Diallyltoluylenthioharnstoff (2), $C_6H_3CH_3(NHCSNHC_3H_5)_2$. Dasselbe entsteht beim Zusammenbringen von Toluylendiamin und Allylsenföl in alkoholischer Lösung und krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Schmilzt bei 152° und zerfällt bei 153° in Toluylenthioharnstoff und Diallylthioharnstoff.

3. o-m-Toluylendiamin, $\underset{1}{C_6H_3CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{5}{NH_2}$. Dasselbe entsteht durch Reduction von m-Nitro-o-Toluidin (8) oder o-Nitro-m-Toluidin (9) und von m-Amidoazotoluol (7) oder o-Amidoazotoluol (6) mit Zinn und Salzsäure. Krystallisirt aus heissem Benzol in farblosen, bei 64° schmelzenden Tafeln. Siedet bei 273—274°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwierig in kaltem Benzol. Bei der Oxydation entsteht das bei 67° schmelzende Toluchinon.

Ann. 201, pag. 360. 52) Ders., Ann. 239, pag. 384. 53) SCHIFF u. VANNI, Ann. 253, pag. 319. 54) SCHIFF, Gazz. chim. 12, pag. 467. 55) HÜBNER, Ann. 209, pag. 364. 56) HINSBERG, Ber. 16, pag. 1532. 57) GATTERMANN, Ber. 18, pag. 1487. 58) FISCHER, Ber. 26, pag. 194. 59) BISTRYCKI, Ber. 23, pag. 1045. 60) NIEMENTOWSKI, Ber. 20, pag. 1874. 61) HINSBERG, Ann. 265, pag. 191. 62) BAMBERGER u. WUTZ, Ber. 24, pag. 2082. 63) LELLMANN u. MAYER, Ber. 25, pag. 3583. 64) BÖSSNECK, Ber. 19, pag. 1757. 65) BISTRYCKI u. ULFFERS, Ber. 25, pag. 1991. 66) HARTMANN, Ber. 23, pag. 1046. 67) BISTRYCKI u. ULFFERS, Ber. 23, pag. 1876. 68) HÜBNER, Ann. 208, pag. 310. 69) BISTRYCKI u. CYBULSKI, Ber. 24, pag. 631. 70) SCHREIB, Ber. 13, pag. 467. 71) BAMBERGER u. BERLÉ, Ann. 273, pag. 349. 72) HINSBERG u. UDRANSKY, Ann. 254, pag. 255. 73) FISCHER, Ber. 12, pag. 644. 74) SANDMEYER, Ber. 19, pag. 2652. 75) LELLMANN u. BONHÖFFER, Ber. 20, pag. 2123. 76) HÜBNER, Ann. 210, pag. 328 u. f. 77) HINSBERG, Ann. 237, pag. 358. 78) Ders., Ber. 20, pag. 1589. 79) LELLMANN, Ann. 221, pag. 1 u. f. 80) PERKIN, Chem. soc. 37, pag. 700. 81) BILLETER u. STEINER, Ber. 20, pag. 231. 82) FISCHER u. SIEDER, Ber. 23, pag. 3798. 83) SCHRAUBE u. ROMIG, Ber. 26, pag. 581. 84) BIEDERMANN, Ber. 10, pag. 1165. 85) LADENBURG, Ber. 10, pag. 1125. 86) ROMBURGH, R. tr. chim. 3, pag. 392; Ber. 18 (R.), pag. 153. 87) NIEMENTOWSKI, Ber. 19, pag. 715. 88) BANKIEWICZ, Ber. 21, pag. 2404. 89) KELBE, Ber. 8, pag. 877. 90) FISCHER u. SIEDER, Ber. 23, pag. 3798. 91) BISTRZYCKI, Ber. 24, pag. 627. 92) BISTRZYCKI u. CYBULSKI, Ber. 25, pag. 1984. 93) HINSBERG, Ber. 20, pag. 495. 94) GRIESS u. HARROW, Ber. 20, pag. 2209. 95) Ders., Ber. 20, pag. 3114. 96) TÄUBER, Ber. 25, pag. 1019.

Die Lösung eines Toluylendiaminsalzes, welches geringe Mengen o-Toluidin enthält, wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt.

Chlorhydrat, $C_7H_{10}N_2 \cdot 2HCl$. Blättchen. Sulfat, $C_7H_{10}N_2 \cdot So_4H_2$. 100 Thle. Wasser lösen bei 11·5° 0·84 Thle. Salz.

Trichlortoluylendiamin (3), $C_6Cl_3CH_3(NH_2)_2$. Durch Reduction von α-Trichlordinitrotoluol dargestellt, krystallisirt in feinen, bei 196° schmelzenden Nadeln.

Dimethyltoluylendiamin, $C_6H_3CH_3NH_2N(CH_3)_2$. a) o-Amidodimethyl-m-Toluidin (10), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{5}{N(CH_3)_2}$, entsteht durch Reduction von salzsaurem Nitrosodimethyl-m-Toluidin mit Zinn und Salzsäure und krystallisirt aus Ligroïn in langen, bei 28° schmelzenden Nadeln. In Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn schwer löslich.

Acetylderivat, $C_6H_3CH_3NH(COCH_3)N(CH_3)_2$, schmilzt bei 158°.

b) m-Amidodimethyl-o-Toluidin, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{N(CH_3)_2}\underset{5}{NH_2}$, entsteht durch Reduction von m-Nitrodimethyl-o-Toluidin mit Zinkstaub und Salzsäure. Farbloses, an der Luft braunwerdendes Oel, welches bei 253—254° siedet. Erstarrt bei starker Abkühlung und schmilzt dann bei 47°.

Sulfat, $(C_9H_{14}N_2)_2 \cdot SO_4H_2$. Weisse Nädelchen, in Wasser leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich.

Tetramethyltoluylendiamin (10), $C_6H_3CH_3[N(CH_3)_2]_2$, entsteht beim Erhitzen von o-Amidodimethyl-m-Toluidin mit Salzsäure und Methylalkohol auf 180°. Bei 260° siedendes Oel.

Jodmethylat, $C_{11}H_{18}N_2CH_3J$. Bei 160° schmelzende Nadeln.

Aethyltoluylendiamin (11), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHC_2H_5}\underset{5}{NH_2}$, entsteht durch Reduction von Nitrosoäthyl-o-Toluidin. Oel, welches im Wasserstoffstrom bei 264° (corr.) siedet.

Chlorhydrat, $C_9H_{14}N_2 \cdot 2HCl$. Krystallmehl, welches bei 124° unter Zersetzung schmilzt.

Aethyltoluylendiamin, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHC_2H_5}\underset{5}{NH_2}$, entsteht aus o-Nitrosoäthyl-o-Toluidin (13) und Nitroäthyl-o-Toluidin (12). Oel. Als Siedepunkt wird 272 und 282—282½° angegeben.

Diäthyltoluylendiamin, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{N(C_2H_5)_2}\underset{5}{NH_2}$, durch Reduction von Nitrodiäthyl-o-Toluidin (12) und aus Acetamidodiäthyl-o-Toluidin (13) dargestellt, siedet bei 266—267 resp. 261—262°.

Chlorhydrat, $C_{11}H_{18}N_2 \cdot HCl$. Glänzende Blättchen.

Sulfat, $C_{11}H_{18}N_2 \cdot SO_4H_2$. Farblose Prismen.

Benzyltoluylendiamin, m-Amidobenzyl-o-Toluidin (14), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHCH_2C_6H_5}\underset{5}{NH_2}$, entsteht durch Reduction von Nitrosobenzyl-o-Toluidin mit Schwefelammonium. Bei 0° fest und bei Zimmertemperatur ölig.

Chlorhydrat, $C_{14}H_{16}N_2 \cdot HCl$. Kleine Nadeln.

Diacettoluylendiamin (7, 16), $C_6H_3CH_3(NHCOCH_3)_2$. Grosse, bei 220° schmelzende Prismen.

Diallyltoluylenthioharnstoff (15), $C_6H_3CH_3(NHCSNHC_3H_5)_2$, aus dem Diamin und Allylsenföl dargestellt, krystallisirt in kleinen Prismen, welche bei 175·5° schmelzen.

Diphenyltoluylenthioharnstoff (15), $C_6H_3CH_3(NHCSNHC_6H_5)_2$. Bei 181° schmelzende Blättchen.

4. o-p-Toluylendiamin, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{4}{NH_2}$. Dasselbe entsteht durch Reduction von o-p-Dinitrotoluol (17) und p-Nitro-o-Toluidin (18). Es krystallisirt in

rhombischen, bei 99° schmelzenden Prismen. Siedet bei 280°. In Alkohol, Aether und siedendem Wasser leicht löslich.

Salze (17, 19).

Sulfat (8), $C_7H_{10}N_2 \cdot SO_4H_2 + 2H_2O$. Lange, monokline Prismen. 100 Thle. Wasser lösen bei 19·5° 5·58 Thle. Salz.

Rhodanür (20), $C_7H_{10}N_2(CNSH)_2$. In Wasser sehr leicht lösliche Prismen.

Dichlortoluylendiamin (3), $C_6H\underset{1}{C}H_3\underset{2}{N}H_2\underset{4}{N}H_2\underset{5}{Cl}\underset{6}{Cl}$. Feine, bei 137° schmelzende Nadeln.

Bromtoluylendiamin, $C_6H_2BrCH_3(NH_2)_2$, wird durch Reduction von m-Dinitrobromtoluol (21) und Verseifen von Dibenzoylbromtoluylendiamin (22) dargestellt. Rhombische Täfelchen oder Blättchen. Als Schmelzpunkt wird 104 und 107° angegeben.

Nitrotoluylendiamin (23, 24), $C_6H_2CH_3NO_2(NH_2)_2$, entsteht durch Verseifen von Diacetnitrotoluylendiamin. Krystallisirt aus Wasser in langen, gelben Nadeln mit violettem Glanze und schmilzt bei 154°. In heissem Wasser ziemlich schwer, etwas leichter in heissem Alkohol löslich. Leicht löslich in verdünnten Säuren.

Dinitrotoluylendiamin (25), $C_6H\underset{1}{C}H_3\underset{2}{N}H_2\underset{3}{N}O_2\underset{4}{N}H_2\underset{5}{N}O_2$, durch Verseifen von Diacetdinitrotoluylendiamin dargestellt, krystallisirt in goldgelben Nadeln, welche oberhalb 300° schmelzen. Löslich in Alkalien, unlöslich in verdünnter Säure.

o-Amido-p-Aethyltoluidin (27), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{2}{N}H_2\underset{4}{N}HC_2H_5$, entsteht durch Reduction von o-Nitro-p-Aethyltoluidin. Bei 280—283° siedendes Oel.

Dinitrophenyltoluylendiamin (26), $C_6H_3CH_3\begin{cases}NHC_6H_3(NO_2)_2\\NH_2\end{cases}$, durch Kochen einer alkoholischen Lösung von Toluylendiamin mit Chlordinitrobenzol dargestellt, krystallisirt in rothen, bei 184° schmelzenden Täfelchen. Das Formylderivat schmilzt bei 157°.

Acettoluylendiamin, 1. $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{2}{N}HCOCH_3\underset{4}{N}H_2$ (28). Dasselbe entsteht durch Reduction von p-Nitro-o-Acettoluidin mit Eisen und Essigsäure. Weisse, bei 140° schmelzende Nadeln.

2. $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{2}{N}H_2\underset{4}{N}HCOCH_3$ (23, 28), durch Kochen von Toluylendiamin mit Eisessig oder durch Reduction von o-Nitro-p-Acettoluidin dargestellt, krystallisirt in hellgelben, bei 158—159° schmelzenden Prismen.

Acetbromtoluylendiamin (29), $C_6H_2BrNH_2NHCOCH_3$. Bei 100° schmelzende Blättchen.

Acetdibromtoluylendiamin (23), $C_6HBr_2NH_2NHCOCH_3$. Lange, bei 208° unter Schwärzung schmelzende Nadeln.

Acetdinitrophenyltoluylendiamin (26), $C_6H_3NHCOCH_3NHC_6H_3(NO_2)_2$. Schmilzt bei 163—164°.

Diacettoluylendiamin (29, 30, 31), $C_6H_3CH_3(NHCOCH_3)_2$, entsteht bei längerem Kochen von Toluylendiamin mit Eisessig oder durch Behandlung der Base mit Acetanhydrid. Lange, bei 221° resp. 224° schmelzende Nadeln. In heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich.

Diacetbromtoluylendiamin (23, 29), $C_6H_2BrCH_3(NHCOCH_3)_2$. Feine, bei 240° schmelzende Nadeln.

Diacetnitrotoluylendiamin (30, 31), $C_6H_2CH_3NO_2(NHCOCH_3)_2$. Bei 253° schmelzende Nadeln.

Benzoyltoluylendiamin (42), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{2}{N}H_2\underset{4}{N}HCOC_6H_5$, durch Reduction von Benzoyl-o-nitro-p-Toluidin dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 142° schmelzenden Prismen. Leicht in Aether löslich.

Dibenzoyltoluylendiamin (43), $C_6H_3CH_3(NHCOC_6H_5)_2$, entsteht aus Benzoylchlorür und Toluylendiamin. Bei 224° schmelzende Täfelchen. Schwer in Alkohol, leicht in Eisessig löslich.

Dibenzoylbromtoluylendiamin (43), $C_6H_2BrCH_3(NHCOC_6H_5)_2$. Bei 214° schmelzende Nadeln.

Dibenzoylnitrotoluylendiamin (43), $C_6H_2NO_2CH_3(NHCOC_6H_5)$. Citronengelbe, bei 245° schmelzende Nadeln.

Toluylencarbaminsäureäthyläther (32).

1. $C_6H_3\underset{1}{C}H_3N\underset{2}{H}_2N\underset{4}{H}CO_2C_2H_5$. Derselbe entsteht neben Toluylendicarbaminsäureäther bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Toluylendiamin und ist in den Mutterlaugen des Diäthers vorhanden. Lange, glatte, glänzende Nadeln, welche bei 90—91° schmelzen. Sehr leicht in Alkohol, kaum in kaltem, mässig in heissem Wasser löslich.

2. $C_6H_3\underset{1}{C}H_3NH\underset{2}{C}O_2C_2H_5\underset{4}{N}H_2$ (32, 47), durch Reduction von p-Nitro-o-Toluidincarbaminsäureäther und durch Kochen des Acetats mit Salzsäure dargestellt, krystallisirt in dicken trimetrischen Prismen, welche sich an der Luft gelb färben und bei 95° schmelzen.

Acetat (47), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3NH\underset{2}{C}OC_2H_5NH\underset{4}{C}OCH_3$, aus Acettoluylendiamin und Chlorkohlensäureäther, krystallisirt in atlasglänzenden, bei 181° schmelzenden Nadeln.

Toluylendicarbaminsäureäthyläther, $C_6H_3CH_3(NHCO_2C_2H_5)_2$, entsteht ausser auf dem bereits angeführten Wege (32, 33) aus Toluylendicarbimid und Alkohol. Krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, bei 137° schmelzenden Nadeln.

Diphenyläther (34), $C_6H_3CH_3(NHCO_2C_6H_5)_2$. Bei 147·5° schmelzende Nadeln.

Toluylenharnstoff (35), $C_6H_3CH_3\begin{smallmatrix}\diagup NHCONH_2\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$, entsteht in kleiner Menge neben Toluylendiharnstoff aus Kaliumcyanat und Toluylendiaminsulfat. In Alkohol leicht lösliche Krystalle.

Toluylendiharnstoff (35), $C_6H_3CH_3(NHCONH_2)_2$, auch aus Toluylendicarbimid (13) und Ammoniak dargestellt, krystallisirt in glänzenden, bei 220° schmelzenden Nadeln oder Schuppen.

Diäthyltoluylendiharnstoff (33), $C_6H_3CH_3(NC_2H_5CONH_2)_2$. Gelbliche, bei 175° schmelzende Krystalle.

Diphenyltoluylendiharnstoff (36), $C_6H_3CH_3(NHCONHC_6H_5)_2$. Schmilzt oberhalb 300°.

Toluylendithiocarbaminsäureäthyläther (37), $C_6H_3CH_3[NC(SH)OC_2H_5]_2$, entsteht bei längerem Kochen von Toluylensenföl mit Alkohol und krystallisirt aus Benzol in kleinen, bei 119—120° schmelzenden Blättchen.

Toluylendithioharnstoff (20, 38), $C_6H_3CH_3(NHCSNH_2)_2$, entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von Toluylendiaminrhodanür auf dem Wasserbade und krystallisirt aus 70proc. Essigsäure in farblosen, bei 206° schmelzenden Blättchen.

Diäthyltoluylendithioharnstoff (40), $C_6H_3CH_3(NHCSNHC_2H_5)_2$. Undeutliche, bei 225° schmelzende Krystalle.

Diallyltoluylendithioharnstoff (15), $C_6H_3CH_3(NHCSNHC_3H_5)_2$. Körnige, bei 160·5° schmelzende Krystalle.

Diphenyltoluylendithioharnstoff (37, 38), $C_6H_3CH_3(NHCSNHC_6H_5)_2$. Krystallpulver, bei 173° resp. 168° schmelzend.

Diacetyltoluylendithioharnstoff (40), $C_6H_3CH_3(NHCSNHCOCH_3)_2$. Bei 232° schmelzende Nadeln.

Amidotolyloxamsäure (32), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3N\underset{2}{H_2}N\underset{4}{H}COCOOH$. Dieselbe entsteht neben ihrem Aethyläther und Toluylendioxaminsäureäther beim Kochen von Toluylendiamin und Oxaläther in alkoholischer Lösung und beim Erhitzen von 15 Thln. Toluylendiamin und 11 Thln. wasserfreier Oxalsäure ebenfalls in alkoholischer Lösung. Kleine Krystalle, welche bei 223° unter Zersetzung schmelzen.

Kaliumsalz, $C_6H_3CH_3NH_2NHC_2O_3K$. Farblose Schuppen.

Bariumsalz, $(C_6H_3CH_3NH_2NHC_2O_3)_2Ba + 2H_2O$. Krystallinisches Pulver.

Aethyläther, Amidotolyloxamäther (23, 32). $C_6H_3CH_3NH_2NHCOCO_2C_2H_5$. Farblose, bei 168° schmelzende Blättchen. Mit Acetanhydrid entsteht das bei 192° schmelzende $C_6H_3CH_3NHCOCH_3NHCOCO_2C_2H_5$.

Amid (32), $C_6H_3CH_3NH_2NHCOCONH_2$. Glänzende, bei 203° schmelzende Schuppen.

Anilid (32). $C_6H_3CH_3NH_2NHCOCONHC_6H_5$. Bei 185—186° schmelzende Krystalle.

Toluylenoxamid (32,



$C_6H_3CH_3{<}^{NH}_{NH}{>}C_2O_2$ oder $CH_3C_6H_3{<}^{NHC_2O_2NH}_{NHC_2O_2NH}{>}C_6H_3CH_3$,

entsteht durch Erhitzen des Amidotolyloxamäthers. Gelbliche Masse, welche bei 235° sintert und sich gegen 250° zersetzt.

o-Urethan-p-tolyloxamsäure (32), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3NHC\underset{2}{O_2}C_2H_5NH\underset{4}{C}OCO_2H + \frac{1}{2}H_2O$, aus dem Kaliumsalz der Amidotolyloxamsäure und Chlorkohlensäureäther dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 168—170° schmelzenden Blättchen. Sehr leicht in Alkohol, etwas in Wasser, wenig in Aether löslich.

Urethanotolyloxamäthan (32), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3NHCO_2\underset{2}{C_2}H_5NHC\underset{4}{O}CO_2C_2H_5$. Farblose, seideglänzende, bei 131° schmelzende Nadeln.

Urethanotolyloxamid (32), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3NHCO\underset{2}{C_2}H_5NHCOC\underset{4}{O}NH_2$. Farblose, bei 209° schmelzende Krystalle.

Uramidotolyloxamsäure (32), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3NHC\underset{2}{O}NH_2NHCO\underset{4}{C}OOH$. Farbloses, bei 203° schmelzendes Krystallpulver.

Uramidotolyloxamäthan (32), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3NHC\underset{2}{O}NH_2NHCOC\underset{4}{O}_2C_2H_5$. Glänzende, bei 218° schmelzende Schüppchen.

Uramidotolyloxamid (32), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3NH\underset{2}{C}ONH_2COC\underset{4}{O}NH_2$. Farblose, bei 239° schmelzende Krystalle.

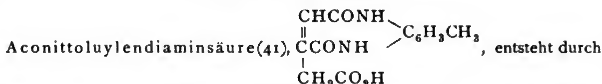
Oxamäthantolylurethan (32), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3NHCOC\underset{2}{O_2}C_2H_5\underset{4}{N}HCO_2C_2H_5$, durch Kochen von Toluylencarbaminsäureäther mit Oxaläther dargestellt, krystallisirt in dünnen, bei 128° schmelzenden Prismen. Mit alkoholischem Ammoniak entsteht

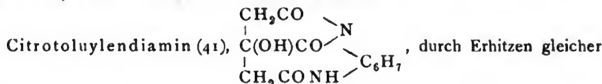
Oxamidotolylurethan (32), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3NHC\underset{2}{O}CONH_2NH\underset{4}{C}O_2C_2H_5$. Farblose, bei 223° schmelzende Prismen.

Toluylendioxaminsäure (32), $C_6H_3CH_3(NHCOCO_2H)_2$, entsteht neben Toluylendioxamid bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Toluylendioxamäthan. Süssschmeckende, krystallinische Krusten. Barium-, Silber- und Bleisalz sind krystallinische Niederschläge.

Toluylendioxamäthan (32), $C_6H_3CH_3(NHCOCO_2C_2H_5)_2$, aus Amidotolyloxamäthan und Oxaläther dargestellt, bildet Krusten von gelblichen Nadeln. Schmilzt bei 130°.

Toluylendioxamid (32), $C_6H_3CH_3(NHCOCONH_2)_2$. Weisses, kaum krystallinisches Pulver, welches sich oberhalb 220° zersetzt.


Aconittoluylendiaminsäure (41), entsteht durch Erhitzen molekularer Mengen der Componenten auf 160—170°. Grünes, amorphes Pulver, welches bei 275° noch nicht schmilzt.


Citrotoluylendiamin (41), durch Erhitzen gleicher Moleküle Citronensäure und Toluylendiamin dargestellt, krystallisirt aus heissem Alkohol in mikroskopischen, anscheinend octaëdrischen Krystallen. Zersetzt sich gegen 187°.

Monophtalyltoluylendiamin, $C_6H_4CH_3\langle{}^{NHCO}_{NHCO}\rangle C_6H_4$, entsteht, neben dem folgenden, beim Erhitzen gleicher Moleküle Phtalsäureanhydrid und Toluylendiamin. Goldgelbe, seideglänzende Nadeln, welche bei 192° schmelzen. Leicht löslich in heissem, unlöslich in kaltem Alkohol.

Diphtalyltoluylendiamin, $C_6H_3CH_3\left(N\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4\right)_2$. Kleine, in Wasser und Alkohol unlösliche Krystalle, welche bei 232—233° schmelzen.

Cyanurderivate des Toluylendiamins (48) entstehen durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf das Diamin in ätherischer Lösung.

1. $(CN)_3\langle{}^{Cl_2}_{NHNH_2C_6H_3CH_3}$. Zersetzt sich beim Schmelzen.

2. $(CN)_3\langle{}^{Cl}_{(NHNH_2C_6H_3CH_3)_2}$. Nadeln, welche sich bei 172° zersetzen.

3. $(CN)_3(NHNH_2C_6H_3CH_3)_3$. Rothe Krystalle.

Aldehydderivate des Toluylendiamins. Dieselben entstehen durch direkte Vereinigung der betreffenden Componenten.

Diönanthylidentoluylendiamin (49, 53), $C_6H_3CH_3(NC_7H_{14})_2$. Dicke, schwach basische Flüssigkeit.

Glyoxaltoluylendiamin (50), $C_{18}H_{18}NO_4$. Braune Krystallmasse.

Difurfurtoluylendiamin (51), $C_6H_3CH_3(NC_5H_4O)_2$. Orangefarbene Nadeln.

Disalicylotoluylendiamin (53), $C_6H_3CH_3(NCHC_6H_4OH)_2$. Glänzende, gelbe Nadeln, welche bei 109° schmelzen.

Dibenzylidentoluylendiamin (49), $C_6H_3CH_3(NCHC_6H_5)_2$. Gelbe, krystallinische Masse, welche bei 122—128° schmilzt.

Dicuminoltoluylendiamin (53), $C_6H_3CH_3(NCHC_6H_4C_3H_7)_2$. Gelbes, oberhalb 99° schmelzendes Pulver.

Dicinnamoltoluylendiamin (53), $C_6H_3CH_3(NC_9H_8)_2$. Krystallinisches Pulver.

Helicintoluylendiamin (54), $C_{32}H_{38}N_2O_{12} + H_2O$. Krystalle.

5. m-m-Toluylendiamin (44), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{5}{NH_2}$. Die Base entsteht durch Reduction von m-m-Dinitrotoluol mit Zinn und Salzsäure. Dicke Flüssigkeit, welche bei 283—285° siedet.

Zinndoppelsalz, $C_6H_3CH_3(NH_2)_2 \cdot 2HCl + SnCl_2$. In Wasser leicht lösliche Krystalle.

Trinitrotoluylendiamin (45), $C_6CH_3NO_2NH_2NO_2NH_2NO_2$, durch Erhitzen von

Dibromtrinitrotoluol mit alkoholischem Ammoniak bei 100° dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben, bei 222° schmelzenden Prismen.

Diphenyltoluylendiamin (46), $C_6H_3CH_3(NHC_6H_5)_2$. Zur Darstellung wird 1 Thl. Orcin mit 4 Thln. Anilin und 2 Thln. Chlorzink-Chlorcalciummischung (1:3 Thln.) 20 Stunden auf 220° erhitzt. Krystallisirt aus Eisessig in wenig deutlichen Nadeln, welche bei 105° schmelzen. Wird von Alkohol, Aether, Benzol in der Kälte wenig, beim Erwärmen reichlich gelöst.

Dinitrosoderivat, $C_6H_3CH_3[N(NO)C_6H_5]_2$. Gelbe, bei 170° unter Zersetzung schmelzende Nadeln.

Dimethylderivat, $C_6H_3CH_3[N(CH_3)C_6H_5]_2$. Weisse, bei 124° schmelzende Plättchen.

Diacetylderivat, $C_6H_3CH_3[N(COCH_3)C_6H_5]_2$. Rhomboëdrische, bei 160° schmelzende Krystalle.

Dibenzoylderivat, $C_6H_3CH_3[N(COC_6H_5)C_6H_5)_2$. Kleine, bei 190—191° schmelzende Nadeln.

6. m-p-Toluylendiamin, $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NH_2}$. Dasselbe entsteht durch Reduction von m-Nitro-p-Toluidin (8) mit Zinn und Salzsäure. Farblose Schuppen, welche bei 88·5° schmelzen. Siedet bei 265°. Es ist ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich. Die Lösung wird an der Luft bald schwarz. Durch salpetrige Säure wird es in das Azimid, $C_6H_3CH_3{<}^{NH}_{N}{>}N$, übergefürt. Mit Diketonen oder Körpern, welche die Gruppe CO — CO enthalten, entstehen Chinoxalinderivate.

Chlorhydrat (55), $C_7H_{10}N_2 \cdot 2HCl$. Nadeln.

Sulfat, $C_7H_{10}N_2 \cdot SO_4H_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Schuppen. 100 Thle. Wasser lösen bei 19·5° 9·25 Thle.

Dioxalat (56), $C_7H_{10}N_2 \cdot 2C_2H_4O_2 + H_2O$. Niederschlag.

m-Bromtoluylendiamin (59), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NH_2}\underset{5}{Br}$. Durch Reduction von m-Brom-m-Nitro-p-Toluidin dargestellt, bildet flache, lange, bei 81—82° schmelzende Nadeln.

Methyltoluylendiamin (57, 58), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NHCH_3}$, entsteht durch Reduction von Nitro-p-Methyltoluidin, resp. seines Nitrosamins mit Zinn und Salzsäure, oder von Methyl-p-Toluidin-o-Azobenzolsulfonsäure (26) mit Zinnchlorür und Salzsäure. Vierseitige, bei 43—44° schmelzende Tafeln.

Chlorhydrat, $C_8H_{12}N_2 \cdot HCl$. Bei 175—180° schmelzende Blättchen.

Pikrat, $C_8H_{12}N_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Gelbe, bei 164° schmelzende Krystalle.

Oxalat, $C_8H_{12}N_2 \cdot C_2H_4O_2$. Bei 124° schmelzende Nadeln.

Tetramethyltoluylendiamin (60), $C_6H_3CH_3[N(CH_3)_2]_2$, durch Einwirkung von Jodmethyl auf Toluylendiamin dargestellt, siedet unter 7·17 Millim. Druck bei 224·5—225·5°.

Nitrotetramethyltoluylendiamin, $C_6H_2CH_3NO_2[N(CH_3)_2]_2$. Hexagonale, bei 63° schmelzende Nadeln.

Aethyltoluylendiamin (57, 58), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NHC_2H_5}$, entsteht durch Reduction von m-Nitro-p-Aethyltoluidin. Krystallisirt aus Schwefelwasserstoffwasser in grossen, weissen, bei 55° schmelzenden Tafeln, welche bald schwarz werden.

Chlorhydrat, $C_9H_{14}N_2 \cdot HCl$. Bei 176° schmelzende Krystalle.

Oxalat, $(C_9H_{14}N_2)_2C_2O_4H_2$. Weisse, bei 151° schmelzende Nadeln.

Diäthyltoluylendiamin (61), $C_6H_3CH_3(NHC_2H_5)_2$, durch Verseifen von Dibenzolsulfondiäthyltoluylendiamin, $C_6H_3CH_3(NSO_2C_6H_5C_2H_5)_2$, mit concentrirter Salzsäure dargestellt, ist ein farbloses, bei 265° (uncorr.) siedendes Oel.

Phenyltoluylendiamin (83), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{3}{N}HC_6H_5\underset{4}{N}H_2$, durch Reduction von Nitrotolylphenylamin dargestellt. Krystallisirt aus heissem Benzol in langen, farblosen, bei 87—88° schmelzenden Nadeln. In Alkohol, Aether, Benzol leicht, in kaltem Ligroïn schwer löslich.

o-Dinitrobenzyltoluylendiamin (63), $C_6H_3CH_3(NHCH_2C_6H_4NO_2)_2$. Durch Erhitzen von 1 Mol. Toluylendiaminchlorhydrat, 2 Mol. o-Nitrobenzylchlorid und 4 Mol. Natriumacetat in alkoholischer Lösung dargestellt; bildet rothe, bei 129° schmelzende Krystalle.

p-Tolyltoluylendiamin, o-Amido-p-Ditolylamin (90), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{3}{N}H_2\underset{4}{N}HC_6H_4CH_3$, entsteht durch Reduction von o-Nitro-p-ditolylamin mit Zinn und Salzsäure. Weisse, bei 109° schmelzende Prismen, welche am Licht bald braunroth werden. Durch Reduction von p-Hydrazotoluol entsteht eine bei 107° schmelzende Base, welche mit jener identisch zu sein scheint (96). Die Base wird von concentrirter Schwefelsäure mit schön blauer Farbe gelöst, welche durch Kochen oder längeres Stehen grün wird. Durch Eisenchlorid entsteht eine rothe, bei 188° schmelzende Base, $C_{28}H_{27}N_3O$.

Oxalat, $C_{14}H_{16}N_2\cdot C_2O_4H_2$. In Wasser fast unlösliche Nadeln.

Pikrat, $C_{14}H_{16}N_2\cdot C_6N_2(NO_2)_3OH$. Braunrothe Krystalle.

Acetylverbindung, $C_{14}H_{15}N_2\cdot COCH_3$. Bei 126° schmelzende Prismen.

Thioharnstoff, $C_6H_3CH_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N-C_7H_7}{NH}{>}CS$. Weisse, bei 270° schmelzende Prismen.

Benzaldehydverbindung, $C_6H_3CH_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N-C_7H_7}{NH}{>}CH-C_6H_5$. Weisse, bei 156° schmelzende Nadeln.

Salicylaldehydverbindung, $C_6H_3CH_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N-C_7H_7}{NH}{>}CH-C_6H_4OH$. Gelbe, bei 160° schmelzende Nadeln.

Nitrobenzaldehydverbindung, $C_6H_3CH_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N-C_7H_7}{NH}{>}CH-C_6H_4NO_2$. Gelbe, bei 113° schmelzende Krystalle.

m-p-Toluylenderivate einbasischer Säuren.

Methenyltoluylendiamin (73), $C_6H_3CH_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}{>}CH$, entsteht beim Kochen von Toluylendiamin mit Ameisensäure. Schmilzt bei 114°.

Methenylmethyltoluylendiamin.

1. $C_6H_3\underset{1}{C}H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{\overset{3}{N}CH_3}{\underset{4}{N}}{>}CH$. Flüssigkeit, welche bei 280° siedet (73).

2. $C_6H_3\underset{1}{C}H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{\overset{3}{N}}{\underset{4}{N}CH_3}{>}CH$. Wasserhelle, bei 94° schmelzende Nadeln (58).

Acettoluylendiamin (64), $C_6H_3\underset{1}{C}H_3\underset{3}{N}H_2\underset{4}{N}HCOCH_3$, entsteht durch Reduction von m-Nitro-p-Acettoluid mit Eisen und Essigsäure und krystallisirt aus Wasser in farblosen, bei 130—131° schmelzenden Blättchen. Sehr leicht in Alkohol, ziemlich in heissem Wasser löslich. Leicht oxydirbar.

Bromacettoluylendiamin (66), $\underset{1}{C_6H_3CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NHCO}\underset{5}{CH_2Br}$. Grosse, bei 161—168° schmelzende Krystalle.

Diacettoluylendiamin (67), $C_6H_3CH_3(NHCOCH_3)_2$, aus dem Diamin und Acetanhydrid dargestellt, krystallisirt in langen, feinen, bei 210° schmelzenden Prismen. Bei der Destillation entsteht Aethenyltoluylendiamin.

m-Bromdiacettoluylendiamin (66), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}(\underset{3\cdot4}{NHCOCH_3})\underset{5}{Br}$. Glänzende, bei 222—223° schmelzende Nadeln.

Nitrodiacettoluylendiamin (65), $C_6H_2CH_3NO_2(NHCOCH_3)_2$. Gelblichweisse, bei 239° schmelzende Nadeln.

Dinitrodiacettoluylendiamin (65), $C_6HCH_3(NO_2)_2(NHCOCH_3)_2$. Weisse, bei 251—252° schmelzende Nadeln.

Aethenyltoluylendiamin, $C_6H_3CH_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}{>}CCH_3$, s. Bd. I., pag. 534.

Aethenylnitrotoluylendiamin, 1. $C_6H_2CH_3NO_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}{>}CCH_3$. Bei 201—202° schmelzende Nadeln.

2. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{\overset{3}{NH}}{\underset{4}{N}}{>}CCH_2\overset{5}{NO_2}$. Bei 246° schmelzende Nadeln.

Aethyläthenyltoluylendiamin, 1. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{\overset{3}{N}C_2H_5}{\underset{4}{N}}{>}CCH_3 + 3H_2O$ (60, 76). Bei 93° schmelzende Tafeln (wasserfrei).

2. $C_6H_3\underset{1}{CH_3}{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{\overset{3}{N}}{\underset{4}{N}C_2H_5}{>}CCH_3$. Farblose, bei 165—166° schmelzende Blättchen (58).

Diäthyläthenyltoluylendiamin (76), $C_6H_3CH_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)_2OH}{N}{>}C\cdot CH_3$. Oel, aus welchem sich allmählich Krystalle abscheiden.

Methyläthenyltoluylendiamin (60), $\overset{1}{C_6}H_3CH_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{\overset{3}{N}}{\underset{4}{N}CH_3}{>}C\cdot CH_3$. Lange, schmale, bei 142° schmelzende Nadeln oder Blättchen.

Oxymethyläthenyltoluylendiamin (60), $C_6H_3CH_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N-O}{NCH_3}{>}C-CH_3 + H_2O$. Lange Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 136°.

Glyoxyltoluylendiamin (77), $C_6H_3CH_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}{>}C-COOH + \frac{1}{2}H_2O$. Feine Nädelchen, welche sich bei 160° unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzen.

Isobutenyltoluylendiamin (78), $C_6H_3CH_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}{>}C\cdot CH(CH_3)_2$. Bei 157—158° schmelzende Nädelchen.

Dipropionyltoluylendiamin (67), $C_3H_3CH_3(NHCOC_2H_5)_2$, aus dem Diamin und Propionsäureanhydrid dargestellt, krystallisirt in flachen, bei 133° schmelzenden Nadeln. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, in Aether wenig, in Ligroïn fast nicht löslich. Bei der Destillation unter 84 Millim. Druck geht es z. Thl. in Propenyltoluylenamidin, $C_6H_3CH_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}{>}C-C_2H_5$, bei 166° schmelzende Nadeln, über.

Benzoyltoluylendiamin (68), $\underset{1}{C_6H_3CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NHCO}C_6H_5$, entsteht durch Reduction von Benzoyl-m-Nitro-p-Toluid und neben dem Dibenzoyltoluylendiamin,

bei der Einwirkung von Benzoylchlorid (69) auf die Benzollösung des Diamins. Farblose, bei 193—194° schmelzende Krystalle.

o-Chlorbenzoyltoluylendiamin (70), $C_6H_3CH_3NH_2NHCOC_6H_4Cl$. Farblose, bei 153° schmelzende Krystalle.

Benzoylnitrotoluylendiamin. $\underset{1}{C_6H_3CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NHCO}\underset{5}{C_6H_5NO_2}$. Kleine, rothe, bei 137—138° schmelzende Nadeln.

Benzenyltoluylendiamin, $C_6H_3CH_3<^{NH}_{N}>CC_6H_5$. Bd. I, pag. 536.

Amidobenzenyltoluylendiamin (68), $C_6H_2CH_3NH_2<^{NH}_{N}>CC_6H_5$. Farblose, bei 228° schmelzende Blättchen.

Methylbenzenyltoluylendiamin (58), $C_6H_3CH_3<^{N}_{NCH_3}>CC_6H_5$. Gelbe, bei 126 bis 127° schmelzende Krystalle.

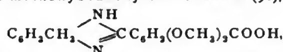
Methylnitrobenzenyltoluylendiamin (58), $C_6H_3CH_3<^{N}_{NCH_3}>CC_6H_4NO_2$. o-Nitroverbindung (58), hellgelber, bei 152—153° schmelzender Körper. p-Nitroverbindung. Braune Nadeln.

Methyl-o-Oxybenzenyltoluylendiamin (58), $C_6H_3CH_3<^{N}_{NCH_3}>CC_6H_4OH$. Weisse, bei 180° shhmelzende Nadeln.

Aethylbenzenyltoluylendiamin (58), $C_6H_3CH_3<^{N}_{NC_2H_5}>CC_6H_5$. Weisse Krystalle.

Das o-Nitrobenzenylderivat bildet gelbe, bei 170° schmelzende Krystalle, das p-Nitroderivat gelbe, bei 176° sehmelzende Nadeln.

Toluylenamidindimethoxybenzenylcarbonsäure (91),



aus Toluylendiamin und Opiansäure dargestellt, krystallisirt in weissen, kleinen Nadeln, welche bei schnellem Erhitzen gelb werden und sich bei 234° zersetzen. Durch Kochen mit Acetanhydrid entsteht

Toluylendimethoxyphtalamidon, $C_6H_3CH_3<^{N}_{N}>C-C_6H_2(OCH_3)_2$ (N—CO), schwefelgelbe bei 228° schmelzende Nadeln.

m-Bromtoluylenamidindimethoxbenzenylcarbonsäure,



Weisse Nadeln, welche bei 240° unter Zersetzung schmelzen.

Dimethylbenzenyltoluylendiamin (76), $C_6H_3CH_3<^{N(CH_3)_2OH}_{N}>CC_6H_5$. Bei 144° schmelzende Krystalle.

Diäthylbenzenyltoluylendiamin (76), $C_6H_3CH_3<^{N(C_2H_5)_2OH}_{N}>CC_6H_5$. Bei 152—153° schmelzende Krystalle.

Toluylenamidinbenzenyl-o-carbonsäure, $C_6H_3CH_3<^{NH}_{N}>C-C_6H_4CO_2H$, aus

Toluylendiamin und Phtalaldehydsäure dargestellt, krystallisirt in mikroskopischen, bei 258° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln.

Toluylenphtalamidon (92), $C_6H_3CH_3\langle{}^{N=}_{N-}\rangle C-C_6H_4-CO$ (ringförmig: N=C–C_6H_4, N——CO), schmilzt bei 188°.

Dibenzoyltoluylendiamin, $C_6H_3CH_3(NHCOC_6H_5)_2$. Dasselbe entsteht durch Behandlung von Toluylendiamin (68, 69) mit Benzoylchlorid, am besten bei Gegenwart von Natronlauge (72). Glänzende Nadeln. Als Schmp. wird 258—259° (71), 260—261° (68) und 263—264° (72) angegeben. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol oder Eisessig löslich.

Chlorbenzoylbenzoyltoluylendiamin (70), $C_6H_3CH_3NHCOC_6H_4ClNHCOC_6H_5$. Bei 178° schmelzende Nadeln.

Dibenzoylbromtoluylendiamin (59), $\underset{1}{C_6H_2}\underset{3:4}{CH_3(NHCOC_6H_5)}\underset{5}{Br}$. Weisse, bei 244° schmelzende Nadeln.

Dibenzoylnitrotoluylendiamin (65), $C_6H_2CH_3NO_2(NHCOC_6H_5)_2$. Gelblichweisse, bei 246° schmelzende Nadeln oder Prismen.

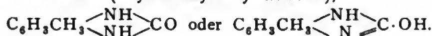
Phenacetyltoluylendiamin (69), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NHCOCH_2C_6H_5}$, entsteht neben der Diverbindung aus Phenylacetylchlorid und dem Diamin. Kleine, bei 194—195° schmelzende Nadeln.

Diphenacetyltoluylendiamin (69), $C_6H_3CH_3(NHCOCH_2C_6H_5)_2$. Weisse, bei 174—176° schmelzende Nadeln.

Dicinnamyltoluylendiamin (67), $C_6H_3CH_3(NHCOC_8H_7)_2$, aus Zimmtsäureanhydrid und der Base dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, bei 205—206° schmelzenden Nadeln.

m-p-Toluylenderivate zweibasischer Säuren.

Toluylenharnstoff (Oxymethenyltoluylendiamin),



$$C_6H_3CH_3\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CO \text{ oder } C_6H_3CH_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle C\cdot OH.$$

Derselbe entsteht durch Einwirkung von Phosgen auf die Benzollösung von Toluylendiamin, durch Erhitzen des Aethyläthers (74) mit concentrirter Salzsäure, durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Toluylendiamin (74) und Harnstoff und durch Erhitzen von Diphenyl-m-Amido-p-Tolylharnstoff (75). Kleine, bei 291 bis 292° schmelzende Nadeln. Schwer in kochendem Wasser, leicht in heissem Alkohol, kaum in Aether löslich.

Aethyläther (74), $C_6H_3CH_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle C\cdot OC_2H_5$. Durch Versetzen einer Lösung von Toluylendiamin und Toluylendiaminchlorhydrat mit Imidokohlensäureäther dargestellt; krystallisirt in kurzen, bei 163° schmelzenden Nadeln.

m-Bromtoluylenharnstoff (66), $C_6H_2CH_3Br\langle{}^{NH}_{NH}\rangle CO$. Bei 324—325° schmelzende Krystalle.

Toluylendiharnstoff (79), $C_6H_3CH_3(NHCONH_2)_2$, entsteht aus Toluylendiaminchlorhydrat und Kaliumcyanat. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, bei 282° schmelzenden Nadeln. In Wasser und Chloroform schwer, leichter in heissem Alkohol, sehr leicht in Eisessig löslich.

Diphenylamidotolylharnstoff (75), $C_6H_3\underset{1}{CH_3}\langle{}^{NHCON(C_6H_5)_2\,(4)}_{NH_2\,(3)}$. Durch Reduction von m-Nitro-p-Tolylharnstoff dargestellt, bildet feine, bei 135—137° schmelzende Nadeln.

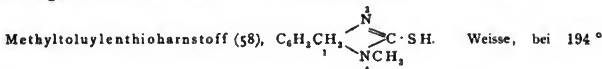
Diamidoditolylharnstoff (80), $CO\langle{}^{NHC_6H_3CH_3NH_2}_{NHC_6H_3CH_3NH_2}$, mikroskopische Nadeln.

Toluylenthioharnstoff,



$C_6H_3CH_3<\begin{smallmatrix}NH\\NH\end{smallmatrix}>CS$ oder $C_6H_3CH_3<\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}>C\cdot SH$.

Derselbe entsteht durch Einwirkung von Toluylendiaminrhodanid (79) oder von $CSCl_2$ auf Toluylendiamin (81). Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in silberglänzenden, fast farblosen Blättchen, welche bei 275—280° sintern und bei 284° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Leicht in Alkohol, Eisessig und Natronlauge, schwer in Wasser und Chloroform löslich.

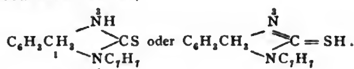


Methyltoluylenthioharnstoff (58), $C_6H_3CH_3<\begin{smallmatrix}N\\NCH_3\end{smallmatrix}>C\cdot SH$. Weisse, bei 194° schmelzende Krystalle.



Aethyltoluylenthioharnstoff (58), $C_6H_3CH_3<\begin{smallmatrix}N\\NC_2H_5\end{smallmatrix}>C\cdot SH$. Asbestartige, bei 139° schmelzende Nadeln.

p-Tolyltoluylenthioharnstoff,



$C_6H_3CH_3<\begin{smallmatrix}NH\\NC_7H_7\end{smallmatrix}>CS$ oder $C_6H_3CH_3<\begin{smallmatrix}N\\NC_7H_7\end{smallmatrix}>C=SH$.

Weisse, bei 270° schmelzende Prismen.

Diäthyltoluylendithioharnstoff (79), $C_6H_3CH_3(NHCSNHC_2H_5)_2$, aus Aethylsenföl und dem Diamin entstehend, bildet bei 149° schmelzende Kryställchen.

Diallyltoluylendithioharnstoff (79), $C_6H_3CH_3(NHCSNHC_3H_5)_2$. Bei 150° schmelzende Krystalle.

Diphenyltoluylendithioharnstoff (79), $C_6H_3CH_3(NHCSNHC_6H_5)_2$. Kleine Blättchen.

Oxalyltoluylendiamin, $C_6H_3CH_3NH_2NHCOCONHNH_2C_6H_3CH_3$ entsteht durch Reduction des m-Dinitrooxaltoluids mit Zink und Eisessig und krystallisirt aus einer Mischung von Alkohol und Petroläther in kleinen, farblosen Nädelchen. Schmilzt oberhalb 300° unter Bildung der Anhydrobase.

Chlorhydrat, $C_{16}H_{18}N_4O_2\cdot HCl + H_2O$. Farblose Nädelchen. Giebt mit Wasser und bei 100° alle Säure ab.

Sulfat, $2C_{16}H_{18}N_4H_2\cdot SO_4H_2 + 5H_2O$. Farblose Nädelchen.

Anhydrooxalyltoluylendiamin, $C_6H_3CH_3<\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}>C-C<\begin{smallmatrix}NH\\N\end{smallmatrix}>C_6H_3CH_3$, auch durch Reduction des Dinitrooxatoluids mit Zinn und Salzsäure entstehend, krystallisirt in feinen, bei 193° schmelzenden Nadeln.

Phtalyltoluylendiamin (84), $C_6H_4CH_3(NH_2)_2\cdot C_8H_4O_2$. Schmilzt bei 104°.

Diphtalyltoluylendiamin (84, 85), $C_6H_4CH_3(NC_8H_4O_2)_2$. Schmilzt bei 272°.

Toluylenderivate der Krokonsäure, Leukonsäure und Rhodizonsäure. Siehe Kohlenoxydkalium Bd. VI, pag. 203 u. f.

Glycosetoluylendiamin (92), $C_{19}H_{30}N_2O_{10}$, entsteht beim Erhitzen alkoholischer Lösungen von 1 Mol. Toluylendiamin und 2 Mol. Glycose. Feine, seideglänzende Nädelchen, welche bei 100° braun werden und gegen 160° unter Zersetzung schmelzen. Kaum in Alkohol und Aether, leicht in Wasser löslich.

Anhydroglycodiamidotoluol (94), $C_{13}H_{18}N_2O_5$, aus Toluylendiaminacetat und Glycose dargestellt, bildet Warzen.

Arabinodiamidotoluol (95), $C_{12}H_{16}N_2O_4$. Kleine, bei 238° schmelzende Nadeln.

Aldehydine der Toluylendiamine. Siehe Bd. I, pag. 210.

Triamidotoluole, $C_6H_2CH_3(NH_2)_3$.

1. Methyltriamidotoluol (86), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NHCH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{5}{NH_2}$, entsteht beim Behandeln von Dinitro-o-Kresylmethylnitramin, $C_6N_2CH_3(NO_2)_2N\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$, mit Zinn und Salzsäure. Leicht oxydirbar.

Chlorhydrat, $C_8H_{13}N_3 \cdot 2HCl$. Kleine, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. Die Lösung wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

2. $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{\substack{3\\ \text{oder}\\ 5}}{NH_2}\underset{4}{NH_2}$, entsteht durch Reduction von Nitro-m-Toluylendiamin (22) mit Zinn und Salzsäure. Die freie Base ist sehr unbeständig und daher nicht in reinem Zustand dargestellt.

Chlorhydrat, $C_7H_{11}N_3 \cdot 3HCl$. Weisser, krystallinischer Niederschlag, welcher sich in feuchter Luft bald roth färbt. Reducirt Silberlösung in der Kälte.

Sulfat, $(C_7H_{11}N_3)_2 \cdot 2SO_4H_2$. Krystallinisch.

Benzoylbenzenyltriamidotoluol, $C_6H_2CH_3NHCOC_6H_5\begin{matrix}\diagup NH \diagdown\\ \diagdown N \diagup\end{matrix}C - C_6H_5$. Weisse Nadeln, welche bei 195° erweichen und bei 218° schmelzen.

3. Methyltriamidotoluol (86), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{4}{NHCH_3}\underset{5}{NH_2}$, entsteht durch Reduction von Dinitro-p-Kresylmethylnitramin mit Zinn und Salzsäure. Bei 92° schmelzende Krystalle.

Chlorhydrat, $C_8H_{13}N_3 \cdot 2HCl$. Seideglänzende Nadeln.

Aethyltriamidotoluol (68), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{4}{NHC_2H_5}\underset{5}{NH_2}$, wird analog dem vorigen dargestellt.

Chlorhydrat, $C_9H_{15}N_3 \cdot 2HCl$. Seideglänzende Nadeln.

Acetyltriamidotoluol, $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NHCOCH_3}\underset{5}{NH_2} + H_2O$, oder Oxäthenyltriamidotoluol (87, 88), $C_6H_2CH_3NH_2NHC - CH_3 + H_2O$ (mit Ring $\diagup N - O \diagdown$), entsteht durch Eintragen von 3 Thln. Zinn in 1 Thl. Dinitro-p-Acettoluid und 8 Thle. Salzsäure. Perlmutterglänzende Stäbchen, welche bei 140° Wasser verlieren und bei 258—260° schmelzen. In Wasser, Aether und Benzol unlöslich, löslich in siedendem Alkohol und Eisessig. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht

Aethenyltriamidotoluol (87), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\begin{matrix}\diagup \overset{3}{NH} \diagdown\\ \diagdown \underset{4}{N} \diagup\end{matrix}CCH_3NH_2 + H_2O$. Dasselbe lässt sich auch durch direkte Reduction von Dinitro-p-Acettoluid mit Zinn und Salzsäure darstellen. Kleine, monokline Prismen, welche unter vorherigem Erweichen bei 100° schmelzen.

Acetylderivat (87), $C_6H_2CH_3N_2HC_2H_3NHCOCH_3$. Atlasglänzende, bei 166° schmelzende Nadeln.

Benzoyltriamidotoluol (68), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NHCOC_6H_5}\underset{5}{NH_2}$, durch Behandlung von Benzoyldinitro-p-Toluid mit Zinn und Salzsäure dargestellt.

Chlorhydrat, $C_{14}H_{15}N_3O \cdot 2HCl$. Blättchen.

Sulfat, $C_{14}H_{15}N_3O \cdot SO_4H_2$. Schlecht ausgebildete Krystalle.

Benzenyltriamidotoluol (89), $C_6H_2\underset{1}{CH_3}\underset{3}{NH_2}\begin{matrix}\diagup \overset{4}{NH} \diagdown\\ \diagdown \underset{5}{N} \diagup\end{matrix}C - C_6H_5$. Graue, undurchsichtige, bei 182—183° schmelzende Nadeln.

Tetramidotoluol (25), $C_6H\underset{1}{CH_3}\underset{2}{NH_2}\underset{3}{NH_2}\underset{4}{NH_2}\underset{5}{NH_2}$. Zur Darstellung

wird Dinitrodiamidotoluol oder Dinitrosoxim mit Zinnchlorür und Salzsäure reducirt, Schwefelsäure hinzugefügt, und das zweisäurige Sulfat mit Alkohol abgeschieden. Die freie Base lässt sich nicht darstellen. Mit Orthodiketonen entstehen Diazine.

Sulfat. 1. $C_7H_4(NH_2)_4SO_4H_2$. Kleine, fast farblose Blättchen.

2. $C_7H_4(NH_2)_4(SO_4H_2)_2$. Blättchen.

Triacetyläthenyltetramidotoluol, $C_6HCH_3(NHCOCH_3)_2\begin{matrix} N-COCH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad\quad C_2H_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \end{matrix}$, durch Erhitzen der Sulfats mit Natriumacetat oder Acetanhydrid dargestellt, krystallisirt in farblosen, bei 305° schmelzenden Nadeln.

Pentamidotoluol (45), $C_6CH_3(NH_2)_5$, entsteht durch Reduction von Trinitrodiamidotoluol mit Zinn und Salzsäure in der Kälte. Freie Base nicht bekannt.

Chlorhydrat, $C_7H_{13}N_5 \cdot 3HCl$. Schneeweisse, mikroskopische Prismen, in Wasser sehr leicht, wenig in Alkohol löslich. Die Lösung wird an der Luft blau; Eisenchlorid giebt einen schwarzen Niederschlag.

$(C_7H_{13}N_5 \cdot 3HCl)_2 3PtCl_4$. Schwarze Krystalle. A. WEDDIGE.

Toluol.*) Methylbenzol, C_7H_8 oder $C_6H_5CH_3$.

Geschichte und Bildung. Das Toluol wurde zuerst von PELLETIER und WALTER im Jahre 1838 als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation aus Harz gewonnen (1). Sie nannten den Körper, den sie als einen gegen 108° siedenden Kohlenwasserstoff erhielten, *rétinaphte*. Einen Kohlenwasserstoff von denselben Eigenschaften erhielten dann 1842 DEVILLE (2) bei der trockenen Destillation des Tolubalsams und einige Jahre später GLENARD und BOUDAULT (3) bei der des Drachenbluts. Schon GERHARDT (4) erkannte dann, dass die auf so verschiedene Weise dargestellten Kohlenwasserstoffe identisch seien. Von MANSFIELD (5) wurde es dann in den leichten Oelen des Steinkohlentheers entdeckt, welches Vorkommen WILSON (6) und RITTHAUSEN (7) später bestätigten. CAHOURS (8) und VÖLKEL (9) fanden es dann auch im Holzgeist und Holztheer, WARREN und STORER (10) bei der Destillation eines Fischöls und WARREN DE LA RUE und MÜLLER (11) in einem Erdöl bei Burmah.

---

*) 1) PELLETIER u. WALTER, Ann. de Chim. et de Phys. (2) 67, pag. 278; Ann. 23, pag. 150; 28, pag. 297. 2) DEVILLE, Ann. de Chim. et Pharm. (3) 3, pag. 168; Ann. 44, pag. 304. 3) GLÉNARD et BOUDAULT, Compt. rend. 19, pag. 505; Journ. pr. Chem. 31, pag. 111; 33, pag. 459. 4) GERHARDT, Abriss der organischen Chemie. 5) MANSFIELD, Quart. Journ. chem. Soc. 1, pag. 244; Ann. 69, pag. 179. 6) WILSON, Quart. Journ. chem. Soc. 3, pag. 154. 7) RITTHAUSEN, Journ. pr. Chem. 61, pag. 74. 8) CAHOURS, Compt. rend. 30, pag. 319; Ann. 76, pag. 286. 9) VÖLKEL, Ann. 86, pag. 335. 10) WARREN u. STORER, Journ. pr. Chem. 102, pag. 436. 11) WARREN DE LA RUE u. MÜLLER, Journ. pr. Chem. 70, pag. 300. 12) NOAD, Ann. 63, pag. 305. 13) TOLLENS u. FITTIG, Ann. 129, pag. 369; 131, pag. 303. 14) BERTHELOT, Bull. de la Soc. Chim. 7, pag. 116. 15) BERTHELOT, Bull. de la Soc. Chim. 11, pag. 376. 16) CANNIZARO, Ann. 88, pag. 129. 17) Ann. 223, pag. 315. 18) FRIEDEL u. CRAFTS, Bull. Soc. chim. 39, pag. 306; Ann. de Chim. et Phys. (6) 1, pag. 460. 19) JACOBSEN, Ber. 17, pag. 338. 20) BERTHELOT, Bull. de la Soc. Chim. 11, pag. 381. 21) ROSENSTIEHL, Bull. de la Soc. Chim. 11, pag. 385. 22) WÜRTZ, Dictionnaire de Chimie, Bd. 3, pag. 429. 23) SCHULTZ, Steinkohlentheer, pag. 175. 24) WARREN, Zeitschr. f. Chemie 1865, pag. 666. 25) KAHLBAUM, Siedetemp. u. Druck, pag. 95. 26) PAWLEWSKI, Ber. 16, pag. 2634. 27) SCHIFF, Ann. 220, pag. 91. 28) SCHIFF, Ann. 223, pag. 104. 29) THOMSEN, thermochemische Untersuchungen. 30) COQUILLION, Compt. rend. 77, pag. 444. 31) BEHR u. VAN DORP, Ber. 6, pag. 753. 32) BAEYER, Ann. 155, pag. 266. 33) WREDEN, Ann. 187, pag. 161. 34) BERTHELOT, Bull. soc. chim. 14, pag. 458; 26, pag. 146. 35) BEIL-

Die chemische Natur des Toluols wurde dann hauptsächlich durch folgende Bildungsweisen erkannt und bestätigt. Man erhält es bei der Destillation der Toluylsäuren mit Aetzkalk oder Baryt (12); durch Behandlung einer ätherischen Lösung von Brombenzol und Jodmethyl mit Natrium (13), durch Destillation von benzoësaurem und essigsaurem Kalk (14), neben anderen Produkten beim Erhitzen von Styrol im Wasserstoffstrom (15), beim Kochen von Benzylalkohol mit alkoholischem Kali neben benzoësaurem Kalium (16), beim Erhitzen von Benzol und Jodmethyl auf 250° bei Gegenwart von etwas Jod (17) beim Erhitzen von Benzol mit einem Fünftel seines Gewichts Chloraluminium und Methylchlorid (18).

Constitution. Das Toluol ist die einzige Monomethylverbindung des Benzols, welche bis jetzt bekannt ist und auch wohl die einzige, welche sich bilden kann, denn das nach sämmtlichen Darstellungsmethoden dargestellte Toluol hat dieselben Eigenschaften (20, 21).

Darstellung. Die technische Darstellung des in den Handel kommenden Toluols geschieht durch fractionirte Destillation der neutralen, bei 100—120° siedenden Antheile des Steinkohlentheers (22, 23).

Eigenschaften. Das Toluol ist eine farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedepunkt 110° (Wilson), 110·3 (24), 110° bei 760 Millim. Druck (14·5° bei 14·5 Millim. Druck, 23·0° bei 26·5 Millim. Druck, 31·9° bei 42·0 Millim. Druck, 38° bei 56·6 Millim. Druck, 46·8° 92·0 Millim. Druck) (25). Erstarrt noch nicht bei — 20°. Kritische Temperatur 320·8° (26). Spec. Gew. 0·8824 bei 0°, 0·8720 bei 15° (24); 0·8708 bei 13° und 0·77805 bei 109° (27). Das Volum bei t° berechnet man nach der Formel $V_t = V(1 + 0\cdot001028t + 0\cdot000001779t^2)$. Dampfdichte = 3·26 (ber. 3·486). Brechungs-Coëfficient 1·4899. Capillaritätsconstante beim Siedepunkt $a^2 = 4\cdot746$ (28). Verbrennungswärme (als Dampf bei 18°) = 955·7 Calorien (29). Das Toluol hat einen eigenthümlichen, dem Benzol ähnlichen Geruch. Fast unlöslich in Wasser, doch immerhin so löslich, dass es ihm seinen Geruch verleiht, mischbar mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff etc. Es löst Schwefel, Phosphor, Jod. Brennt mit leuchtender, russender Flamme.

Reactionen. Das Toluol zeigt sich entsprechend seiner Formel in seinen

---

stein u. Geitner, Ann. 139, pag. 332. 36) Lauth u. Grimaux, Bull. Soc. chim. 5, pag. 347; 7, pag. 108. 37) Beilstein, Ann. 143, pag. 369. 38) Aronheim u. Dietrich, Ber. 8, pag. 1401. 39) Michaelis u. Lange, Ber. 8, pag. 502 u. 1313. 40) Schützenberger, Compt. rend. 75, pag. 1767. 41) Fritzsche, Jahresber. f. Chem. 1868, pag. 401. 42) Etard, Ann. Chim. Phys. (5) 22, pag. 225. 43) Renard, Compt. rend. 92, pag. 965. 44) Destrem, Compt. rend. 99, pag. 138; Bull. de la soc. chim. 42, pag. 267. 45) Berthelot, Bull. Soc. chim. 7, pag. 218. 46) Gräbe, Bull. Soc. chim. 22, pag. 82. 47) Lorenz, Ber. 7, pag. 1098. 48) Carnelley, Journ. of chem. Soc. 37, pag. 702. 49) Gustavson, Journ. d. russ. chem. Ges. 10, pag. 390; 11, pag. 2151; Ber. 11, pag. 1841 u. 2151. 50) Jacobsen, Ber. 14, pag. 2624. 51) Essner u. Gossin, Bull. Soc. chim. 42, pag. 213 u. 95. 52) Friedel u. Balsohn, Bull. Soc. chim. 35, pag. 52. 53) Friedel u. Crafts, Compt. rend. 86, pag. 886. 54) Pechmann, Ber. 15, pag. 881. 55) Schultzen u. Naunyn, Bull. Soc. chim. 10, pag. 61. 56) Leeds, Ber. 14, pag. 482. 57) Renard, Ann. Chim. Phys. (6) 1, pag. 231. 58) Lossen u. Zander, Ann. 225, pag. 109. 59) Schramm, Ber. 17, pag. 2922; Ber. 18, pag. 350, 606 u. 1272. 60) Beilstein u. Kuhlberg, Ann. 156, pag. 79. 61) Hübner u. Majert, Ber. 6, pag. 790. 62) Vogt u. Henninger, Bull. Soc. chim. 17, pag. 547. 63) Losanowitsch, Ber. 18, pag. 40. 54) Emmerling, Ber. 8, pag. 880. 65) Wroblewsky, Ann. 168, pag. 199. 66) Beilstein u. Geitner, Ann. 139, pag. 334. 67) Limpricht, Ann. 139, pag. 303. 68) Aronheim u. Dietrich, Ber. 8, pag. 1401. 69) Griess, Jahresber. f. Chem. 1866, pag. 458. 70) Gasiorowski u. Wayss, Ber. 18, pag. 1939. 71) Schiff, Ann. 220, pag. 99. 72) Schultz, Ann. 187, pag. 263.

Eigenschaften z. Thl. als Benzolabkömmling und z. Thl. als Methanderivat. Oxydationsmittel wie chromsaures Kalium und Schwefelsäure, Chromsäure in essigsaurer Lösung, verdünnte Salpetersäure, übermangansaures Kalium in saurer Lösung verwandeln es in Benzoësäure. Leitet man seinen Dampf mit Luft über eine glühende Platin- oder Palladiumspirale, so oxydirt es sich zu einem Gemisch von Benzaldehyd und Benzoësäure (30). Quecksilberoxyd oxydirt es gegen 250° zu Benzol, Kohlensäure und Wasser. Bleioxyd bildet ebenfalls unter 335° Benzol, über 335° Benzol, Stilben und höhere Kohlenwasserstoffe. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in Nitroprodukte. Salpetrige Säure verwandelt Toluol schon bei gewöhnlicher Temperatur in die mannigfaltigsten Produkte, unter denen constatirt werden konnten: Oxalsäure, o-Nitrotoluol, Dinitroorcin, Benzoësäure und eine Dioxybenzoësäure, welche ohne zu schmelzen bei 170° sublimirt. Gelinde Reductionsmittel hydriren den Benzolkern: so entsteht bei längerem Erhitzen mit Jodphosphonium zuletzt bis auf 350° ein Hydrotoluol C_7H_{10} (32), beim Erhitzen mit viel rauchender Jodwasserstoffsäure Hexahydrotoluol, C_7H_{14} (33). Durch starke Reduction wird der Benzolkern geöffnet. So entsteht beim Erhitzen mit 80 Thln. gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 280° ein Heptan C_7H_{16}, (Siedep. 94—96°), beim Erhitzen mit nur 20 Thln. Jodwasserstoffsäure Propan, C_3H_8, Kohlenstoff und Wasserstoff (34). Es wird weder von Kalium noch Natrium angegriffen. Chlor und Brom wirken schon in der Kälte auf Toluol ein und treten bei Vermeidung von Erhitzung und im Dunkeln in den Benzolkern ein, indem sie die Wasserstoffatome desselben ersetzen; in der Hitze dagegen ersetzen sie den Wasserstoff der Methylgruppe (35), bei Gegenwart von Jod oder Molybdänpentachlorid, Antimonpentachlorid, sublimirtem Eisenchlorid oder metallischem Eisen wird unabhängig von der Temperatur nur der Wasserstoff des Benzolkerns substituirt (167, 37, 38, 189). Auch das Licht beeinflusst den Verlauf der Chlorirung. So entsteht bei völligem Abschluss des Lichtes stets eine Chlorirung im Kern (59). Bei völliger Chlorirung oder Bromirung mit Hilfe von Antimonpentachlorid

---

73) SCHALL u. DRALLE, Ber. 17, pag. 2535. 74) LELLMANN u. KLOTZ, Ann. 231, pag. 312. 75) CAHOURS, Ann. 70, pag. 39. 76) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 146, pag. 322. 77) KEMPF Zeitschr. f. Chem. 1871, pag. 79. 78) REMBOLD, Ann. 138, pag. 189. 79) SCHIFF, Ber. 19, pag. 563. 80) HÜBNER u. BENTE, Ber. 6, pag. 804. 81) LIMPRICHT, Ann. 139, pag. 318. 82) OPPENHEIM, Ber. 2, pag. 213. 83) GOLOWKINSKY. Ann. 111, pag. 252. 84) HOFMANN, Ann. Suppl. 1, pag. 323. 85) ONUFROWICZ, Ber. 17, pag. 835. 86) SEELIG, Ber. 18, pag. 420; Dissertation 1884. 87) HENRY, Ber. 2, pag. 135. 88) PIEPER, Ann. 142, pag. 304. 89) SCHISCHKOFF u. RÖSING, Jahresber. 1858, pag. 279. 90) LIMPRICHT, Ann. 134, pag. 55; 135, pag. 80; 139, pag. 323. 91) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 146, pag. 330; DÖBNER u. STACKMANN, Ber. 9, pag. 1918. 92) HAUHART, Ber. 15, pag. 898. 93) ONUFROWICZ, Ber. 17, pag. 833. 94) DÖBNER, Ber. 12, pag. 1462. 95) DÖBNER, Ber. 13, pag. 2222. 96) SMITH, Jahresber. 1877, pag. 420; Ber. 13, pag. 33. 97) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 150, pag. 286. 98) WROBLEWSKY, Ann. 168, pag. 153 u. 171. 99) HÜBNER u. JANNASCH, Ann. 170, pag. 117. 100) DMOCHOWSKI, Bull. Soc. chim. 18, pag. 78. 101) GRETE, Ann. 177, pag. 231. 102) KÖRNER, Jahresber. 1875, pag. 334. 103) HÜBNER u. WALLACH, Ann. 154, pag. 293. 104) GLINZER u. FITTIG, Ann. 136, pag. 301. 105) PETTERSSON' Journ. pr. Chem. (2) 24, pag. 162. 106) KEKULÉ, Ann. 137, pag 192. 107) NEVILLE u. WINTHER, Ber. 13, pag. 962; Ber. 14, pag. 419. 108) JANNASCH, Ann. 176, pag. 286. 109) MICHAELSON u. LIPPMANN, Bull. Soc. chim. 4, pag. 251. 110) JACKSON u. FIELD, Amer. chem. Journ. 1, pag. 102. 111) KEKULÉ, Ber. 7, pag. 1007. 112) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 158, pag. 347. 113) KÖRNER, Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 327. 114) DREHER u. OTTO, Bull. Soc. chim. 13, pag. 447. 115) WROBLEWSKY, Ann. 168, pag. 210.

(oder Jodchlorür (-bromür) ensteht schliesslich Hexachlor-(brom)-benzol und Tetrachlor-(brom-)methan.

Phosphortrichlorid wirkt auf Toluol erst beim längeren Durchleiten beider durch glühende Röhren ein und es bildet sich neben anderen Körpern auch etwas Tolylphosphordichlorid (39). Jod wirkt erst über 250° ein, bildet aber keine Substitutionsprodukte, sondern Benzol, Xylol (?), Benzyltoluol und andere Körper. Concentrirte Schwefelsäure bildet in der Hitze bei längerer Einwirkung Toluolsulfonsäure, rauchende Schwefelsäure wirkt in derselben Weise schon bei gelinder Wärme.

Aluminiumchlorid, Aluminiumbromid, Pikrinsäure und Chromylchlorür geben Doppelverbindungen mit Toluol (49, 41, 42). (Siehe unten). Chlorbenzyl etc. bildet mit Toluol bei Gegenwart von etwas Zinkpulver Benzyltoluol (ZINCKE'sche Reaction). Aehnlich reagiren andere Körper. Aus Toluol und Aldehyden bilden sich nach BAEYER bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels (wie z. B. Schwefelsäure in essigsaurer Lösung) gleichfalls Condensationsprodukte, so entsteht aus Formaldehyd und Toluol Ditolylmethan, $CH_2(C_6H_4CH_3)_2$. Am mannigfaltigsten sind wohl die durch Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Toluol und anderen Verbindungen bewirkten Condensationen; so liefert bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Toluol mit Chlormethyl hauptsächlich Orthoxylol (50), mit Amylchlorid und Amylen Amyltoluole (51), mit Bromäthylen Ditolyläthan (52), mit Acetylchlorid ein Tolylmethylketon (51), mit Maleïnsäureanhydrid Tolylacrylsäure (54), mit Sauerstoff Kresol (53, 177).

Durch Elektrolyse erhielt RENARD aus dem Toluol Benzaldehyd und Phenose, $C_6H_6(OH)_6$ (43). Durch den Inductionsfunken entsteht Acetylen (23—24 ﹪) und Wasserstoff (76—77 ﹪) (44). Beim Durchleiten der Toluoldämpfe durch ein hellroth glühendes Porcellanrohr entstehen Benzol, Naphtalin, Dibenzyl, Anthracen, Chrysen, Phenanthren (45, 46), Styrol, Diphenyl (166). Leitet man gleiche Moleküle Benzol und Toluol durch ein glühendes, mit Bimsteinstücken gefülltes Rohr, so erhält man neben anderen nicht näher untersuchten Kohlenwasserstoffen Naphtalin, Diphenyl, Phenyltolyl, Ditolyle, Methylendiphenylene, Phenanthren, Anthracen und p-Diphenylbenzol (48). Beim Ueberleiten von Toluol über erhitztes Bleioxyd bilden sich Diphenyl, Stilben, Anthracen, Phenanthren etc. (47, 31).

---

116) JAWORSKY, Zeitschr. f. Chem. 1865, pag. 220. 117) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 155, pag. 1; Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 280. 118) ROSENSTIEHL, Compt. rend. 70, pag. 260; Ber. 3, pag. 144. 120) NÖLTING u. FOREL, Ber. 18, pag. 2672. 121) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 158, pag. 346; 155, pag. 24. 122) ZIMMERMANN u. MÜLLER, Ber. 18, pag. 996. 123) KLINGER, Ber. 16, pag. 943. 124) DEVILLE, Ann. 44, pag. 307. 125) MILLS, Phil. Mag. (5) 14, pag. 27. 126) SCHIFF, Ann. 223, pag. 264. 127) RICHTER, Ber. 19, pag. 1062. 128) STÄDEL, Ann. 217, pag. 206. 129) HÜBENER, Ann. 222, pag. 74. 130) STÄDEL, Ann. 217, pag. 189. 131) WINTHER, Ber. 15, pag. 2984. 132) LIMPRICHT, Ber. 18, pag. 1402. 133) WILBRAND, Ann. 128, pag. 176. 134) TIEMANN, Ber. 3, pag. 217. 135) FRIEDLÄNDER, Jahresber. 1879, pag. 395. 136) HEPP, Ber. 13, pag. 2347; Ber. 16, pag. 234; Ann. 215, pag. 364. 137) ENGELBRECHT, Ber. 7, pag. 797. 138) GATTERMANN u. KAISER, Ber. 18, pag. 2600. 139) WACHENDORFF, Ann. 185, pag. 259. 140) LELLMANN, Ber. 17, pag. 534. 141) WIDMANN, Ber. 13, pag. 676. 142) HAUSHOFER, Jahresber. 1881, pag. 359. 143) ZIMMERMANN u. MÜLLER, Ber. 18, pag. 997. 144) SEELIG, Ber. 18, pag. 422. 145) SCHULTZ, Ann. 187, pag. 277. 146) WROBLEWSKY, Ann. 168, pag. 170. 147) GRETE, Ann. 177, pag. 246. 148) HEYNEMANN, Ann. 158, pag. 337. 149) SCHEUFELEN, Ann. 231, pag. 171. 150) WROBLEWSKY, Ann. 192, pag. 203. 151) NEVILLE u. WINTHER, Ber. 13, pag. 564. 152) BEILSTEIN u. KUHLBERG, Ann. 158, pag. 335 u. 341. 153) WROBLEWSKY, Ann. 168, pag. 147, 171, 174, 181 u. 194. 154) WACHENDORFF, Ber. 9, pag. 1347. 155) GABRIEL u. KOPPE, Ber. 19, pag. 1145. 156) WACHENDORFF, Ann. 185, pag. 259. 157) GLASSNER, Ber. 8, pag. 561

In den Organismus eingeführt, erscheint Toluol im Urin als Hippursäure (55).

Handelsprodukt. Verwendung. Prüfung (23). Das Toluol findet sich stets im Handelsbenzol und bildet in den höher siedenden Sorten desselben sogar öfters den Hauptbestandtheil. Für die Bereitung vieler Farbstoffe, wie des Fuchsins, aus dem Rohbenzol ist seine Anwesenheit sogar nothwendig. Indessen kommt das durch fractionirte Destillation gereinigte Toluol gleichfalls in den Handel, und findet zur Darstellung von Nitrotoluol und Toluidin, von Benzylchlorid, Benzolchlorid, Benzotrichlorid, Benzaldehyd, Benzoësäure und Zimmtsäure Verwendung. Es dient ferner als Lösungsmittel für Harze und Fette.

Das Handelsprodukt muss gut gewaschen sein und darf sich durch concentrirte Schwefelsäure höchstens hellbraun färben. Man bestimmt seinen Werth durch Destillation. Das Rohtoluol muss dabei bis 120° mindestens zu 90%, das reine Toluol möglichst vollständig von 110—113° überdestilliren.

Doppelverbindungen. Aluminiumchlorid-Toluol, $Al_2Cl_6 + 6C_7H_8$ (49), entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch von Aluminiumchlorid und Toluol. Flüssigkeit, die bei — 17° noch nicht erstarrt. Spec. Gew. 1·08 bei 0°; 1·06 bei 22°. Geht durch Einwirkung von Brom in $C_6Br_5CH_3$ über. Wenig beständig.

Aluminiumbromid-Toluol entsteht durch Einleiten von Bromwasserstoffgas in eine Lösung von Aluminiumbromid in Toluol. Scheidet sich dabei als rothbraunes, dickes Oel ab. Spec. Gew. 1·37 bei 0°. Zersetzt sich schon bei der Temperatur des Wasserbades. Wenig löslich in Toluol. Beide Verbindungen zersetzen sich mit Wasser in ihre Bestandtheile.

Pikrinsäure-Toluol entsteht, wenn man 1 Thl. Pikrinsäure in der Wärme in 4 Thln. Toluol löst und die Lösung der Kälte aussetzt. Es scheidet sich dann in gelben Prismen ab, die indessen wenig beständig sind (41).

Toluol-Chromylchlorid oder Benzylidendichlorochromsäure, $C_7H_8 \cdot 2CrO_2Cl_2 = C_6H_5CH(OCrCl_2OH)_2$ (43), bildet sich beim Eintropfen einer Lösung von 1 Thl. Chromylchlorid in Toluol in eine Lösung von 1 Thl. Schwefelkohlen-

158) Wroblewsky, Ann. 168, pag. 160. 159) Wroblewsky, Ann. 190, pag. 210. 160) Longuinine, Ber. 4, pag. 516. 161) Anschütz u. Heusler, Ber. 19, pag. 2161. 162) Goldschmidt u. Hönig, Ber. 19, pag. 2438; Ber. 20, pag. 199. 163) v. Richter, Ber. 19, pag. 1060. 164) Hönig, Ber. 20, pag. 2417. 165) Neumann, Ber. 19, pag. 581; Ber. 19 Ref., pag. 635; Ann. 241, pag. 33—89. 166) Ferko, Ber. 20, pag. 661. 167) Seelig, Ann. 237, pag. 129 bis 181; Ber. 18, pag. 420. 168) A. Palmer, Ber. 21, pag. 3501. 169) Stuart u. Elliott, Chem. Soc. 1888, Bd. I, pag. 803; Ber. 21 Ref., pag. 714. 170) Claus, Journ. f. pr. Chem. 37, pag. 14. 171) Nietzky u. Guiterman, Ber. 21, pag. 428. 172) Mehne, Ber. 21, pag. 734. 173) Nölting u. Witt, Ber. 18, pag. 1336. 174) Buchka, Ber. 22, pag. 829; vergl. Lorenz, Ann. 172, pag. 177; Goldschmidt, Ber. 11, pag. 1625; Barsilowsky, Ann. 207, pag. 114; Skraup, Monatsh. 3, pag. 382; Ehrlich, Ber. 15, pag. 2009. 175) Seubert, Ber. 22, pag. 2519. 176) Rozanski, Ber. 22, pag. 2682. 177) Friedel u. Crafts, Ann. Chim. Phys. (6) 14, pag. 433. 178) Bentley u. Warren, Americ. Chem. Journ. 12, pag. 1—7; Ber. 23 Ref., pag. 346. 179) Jackson, Ber. 22, pag. 1233. 180) Gattermann u. Hausknecht, Ber. 23, pag. 1221. 181) Vincent, Compt. rend. 110, pag. 907; Ber. 23 Ref., pag. 387. 182) Lellmann u. Just, Ber. 23, pag. 2101. 183) Tiemann, Ber. 23, pag. 706. 184) Streng, Ber. 24, pag. 1987. 185) Jtrati, Bull. soc. chim. (3) 5, pag. 158; Ber. 24 Ref., pag. 190. 186) Haussermann, Ber. 24 Ref., pag. 945; Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, pag. 508. 187) Grohmann, Ber. 24, pag 3813. 188) Erdmann, Ber. 24, pag. 2769. 189) Willgerodt u. Salzmann, Journ. f. pr. Chem. 39, pag. 465—484; Ber. 22 Ref., pag. 487. 190) Nietzki u. Rehe, Ber. 25, pag. 3005.

stoff in 10 Thle. Toluol. Der entstandene Niederschlag wird durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff gereinigt. Dunkelbrauner, krystallinischer Niederschlag, löslich in Eisessig und unter Zersetzung in Alkohol und Aether. Sehr hygroskopisch. Zerfällt mit Wasser in Bittermandelöl und Aethylchlorid. Beim Erhitzen auf ca. 250° entsteht unter Abspaltung von Salzsäure das Säurechlorid $C_7H_6 \cdot 2CrO_2Cl$ — $C_6H_5CH(OCrOCl)_2$, das etwas beständiger ist, aber auch mit Wasser und Aether zerfällt.

Additionsprodukte.

Hydrotoluol, C_7H_{10}, bildet sich, wenn man Jodphosphonium öfter in der Hitze auf Toluol, zuletzt bei 350° einwirken lässt (32). Siedet bei 105—108°.

Tetrahydrotoluol, C_7H_{12}, aufgefunden in einer Harzessenz (57). Siedet bei 103—105°. Spec. Gew. 0·797 bei 18°. Absorbirt lebhaft Sauerstoff. Beim Schütteln mit Vitriolöl entstehen 2 Diheptine, $C_{14}H_{24}$, Hexahydrotoluol und etwas Toluol. Beide Diheptine sieden bei 230—235°. Das eine derselben wird leicht an der Luft oxydirt und durch concentrirte Schwefelsäure condensirt; das andere oxydirt sich nicht an der Luft und wird von concentrirter Schwefelsäure nicht angegriffen.

Hexahydrotoluol (57, 33, 58) bildet sich beim Erhitzen von Toluol mit viel bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure auf 280°. Siedet bei 97°. Spec. Gew. 0·772 bei 0°; 0·758 bei 20° (33), 0·7741 bei 0° (58). Wird von Salpeterschwefelsäure in der Kälte nicht verändert und beim Erhitzen zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

Halogenadditionsprodukte mit gleichzeitig substituirtem Benzolkern.

Dichlortoluoldichlorid, $CH_3C_6H_3Cl_2 \cdot Cl_2$, bildet sich, wenn man in der Kälte bei zerstreutem Licht einen lebhaften Chlorstrom durch Toluol leitet, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Farblose Flüssigkeit (2).

Dichlortoluolhexachlorid, $CH_3C_6H_3Cl_2 \cdot Cl_6$ (?), entsteht durch völlige Sättigung des Toluols mit Chlor bei zerstreutem Licht und Sommertemperatur (88). Krystalle. Man reinigt durch Umkrystallisiren aus Aether (2) oder Schwefelkohlenstoff (88) und erhält so durchscheinende Prismen vom Schmp. 150°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Ziemlich beständig, scheint ohne Zersetzung flüchtig zu sein und erleidet mit Wasser oder Alkohol auf 200° erhitzt nur eine unvollkommene Zersetzung. Alkoholisches Natron verwandelt es in ein bei 280—290° siedendes Tetrachlortoluol und eine bei 203° schmelzende Dichlorbenzoësäure (?).

Ein Trichlortoluoldichlorid, $CH_3C_6H_2Cl_3 \cdot Cl_2$, erhält man aus der bei der Darstellung der vorigen Verbindung erhaltenen Mutterlange, wenn man diese in der Wärme mit Chlor sättigt (2).

Substitutionsprodukte.

Chlorderivate. Ueber die Art der Einwirkung des Chlors s. unter Reactionen des Toluols.

1. Monochlortoluole.

o-Chlortoluol, $C_6H_4ClCH_3(1 \cdot 2)$, bildet sich aus dem Platindoppelsalz des Diazoorthotoluols beim Erhitzen mit der doppelten Menge trockenen Sandes (60), ferner neben p-Chlortoluol bei der Chlorirung des Toluols bei Gegenwart von Jod. Man kann es im letzteren Falle ziemlich von der Paraverbindung befreien durch mehrtägige Oxydation mit chromsaurem Kalium und verdünnter

Schwefelsäure, wobei die p-Verbindung fast völlig oxydirt wird, während der grösste Theil der Orthoverbindung der Oxydation widersteht (62). Am besten erhält man das o-Chlortoluol aus o-Toluidin durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor nach SANDMEYER und GATTERMANN (180) (67 $\frac{0}{0}$ Ausbeute) oder durch Behandlung des o-Toluidins mit Königswasser (63), indem man eine heisse salzsaure Lösung des o-Toluidins allmählich mit concentrirter Salpetersäure versetzt, wobei das o-Chlortoluol als gelbes Oel überdestillirt wird. Man reinigt es durch Waschen mit verdünnter Kalilauge und Rectificiren. Farblose Flüssigkeit vom Siedep. 157°, 155° (162), spec. Gew. bei 20° 1·082 (175). Erstarrt in fester Kohlensäure (175). Mit einer sehr verdünnten Lösung von übermangansaurem Kalium gekocht, wird es in einigen Stunden in o-Chlorbenzoësäure übergeführt (64). Mit Chromsäuregemisch wird es völlig verbrannt. Bildet mit Chromoxychlorid eine Doppelverbindung, welche mit Wasser in Chlorbenzaldehyd zerfällt (169).

m-Chlortoluol, $C_6H_4ClCH_3(1 \cdot 3)$, bildet sich aus m-Toluidin durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor (analog der o-Verbindung), aus m-Chlor-p-Toluidin durch Ersatz der Amidogruppe durch Wasserstoff, indem man das Nitrat mit salpetriger Säure behandelt, dann die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure und absoluten Alkohol und Aether hinzusetzt und die so gebildete schwefelsaure Diazoverbindung nach dem Trocknen mit Alkohol kocht oder mit Wasser versetzt. Man reinigt nach Zusatz von etwas Alkali durch Destillation mit Wasserdampf (65). Farblose Flüssigkeit. Siedet bei 156°. Spec. Gew. bei 20° 1·072. Erstarrt in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether (175). Durch chromsaures Kali und verdünnte Schwefelsäure wird es ziemlich leicht in m-Chlorbenzoësäure übergeführt.

p-Chlortoluol, $C_6CH_4ClCH_3(1 \cdot 4)$, bildet sich neben der o-Verbindung beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (62); oder besser bei Gegenwart von 1 $\frac{0}{0}$ Molybdänpentachlorid, da das letztere leicht durch Waschen mit NH_3 vom Chlortoluol getrennt werden kann; ferner aus p-Toluidin durch Destillation des Platindoppelsalzes des p-Diazotoluols mit einem grossen Ueberschuss von trockner Soda (69) oder indem man das p-Toluidin nach SANDMEYER oder GATTERMANN mit Hilfe salpetriger Säure in Chlortoluol überführt (61, 70, 180) (Ausbeute 64 und 76 $\frac{0}{0}$), oder indem man das p-Toluidin (wie beim o-Toluidin) mit Königswasser behandelt (63). Flüssigkeit vom Siedep. 160·5°. Erstarrt bei 0° blättrig, schmilzt bei 6·5°. Spec. Gew. 1·0735 bei 27° (68); 1·067 bei 20° (175); 0·9351 bei 160° (71). Siedep. bei 9·6 Millim. Druck 48°, bei 26·3 Millim. Druck 64°; bei 29 Millim. Druck 65·8°; bei 31 Millim. Druck 66·8°; bei 48 Millim. Druck 76·3°; bei 63 Millim. Druck 82·2°, bei 72 Millim Druck 84°; bei 92 Millim. Druck 88°; bei 760 Millim. Druck 161·5° (25). Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 7·2°. Durch Chromsäuregemisch wird es zu p-Chlorbenzoësäure oxydirt.

Benzylchlorid, s. beim Artikel Benzylverbindungen.

2. Dichlortoluole.

o-m-Dichlortoluol, $C_6H_3Cl_2CH_3(CH_3:Cl:Cl = 1:2:3)$, bildet sich (allein) beim Chloriren von p-Chlortoluol oder neben 1:2:4 Dichlortoluol beim Chloriren von Toluol (167). Wird im letzteren Falle von dem Isomeren durch Sulfuriren und Umkrystallisiren der sulfosauren Kalksalze getrennt. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 195—199°. Geht bei der Oxydation in eine Dichlorbenzoësäure vom Schmp. 166° über. Bildet ein bei 122° schmelzendes Dinitroderivat.

o-p-Dichlortoluol, $C_6H_3Cl_2CH_3(CH_3:Cl:Cl = 1:2:4)$, bildet sich aus o-Cl-p-Toluidin oder aus dem m-Toluylendiamin durch Ersatz der Amidogruppen durch Chlor (188, 72, 74). Flüssig. Siedep. 194° bei 745 Millim. Druck; 196 bis 197° (188), spec. Gew. = 1·246 bei 20°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt bei 140° zu o-p-Dichlorbenzoësäure vom Schmp. 158°.

o-m-Dichlortoluol, $(CH_3:Cl:Cl = 1:2:5)$, bildet sich aus m-Chlor-o-Toluidin durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor (74). Erstarrt im Kältegemisch. Schmilzt bei 4—5°. Siedep. 194°. Spec. Gew. 1·2535 bei 20°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt bei 140° zu p-Dichlorbenzoësäure.

Benachbartes o-m-Dichlortoluol, (?)$(CH_3:Cl:Cl = 1:2:6)$, bildet sich beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Molybdänpentachlorid (72).

m-p-Dichlortoluol, $(CH_3:Cl:Cl = 1:3:4)$, entsteht neben einem andern Dichlortoluol beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (66) oder besser von Molybdänpentachlorid (72), ferner aus mCl-p-Kresol und Phosphorpenta chlorid (73); aus m-Chlor-p-Toluidin durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor (74, 188). Flüssig. Siedep. 200·5 bei 740 Millim. Druck; spec. Gew. 1·2512 bei 20°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt bei 140° zu Dichlorbenzoësäure (74).

m-m-Dichlortoluol, $(CH_3:Cl:Cl = 1:3:5)$, bildet sich aus m-m-Dichlor-p-Toluidin durch Behandlung mit Aethylnitrit (74). Krystalle. Schmp. 26°. Siedep. 195° bei 729 Millim. Druck. Sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu m-m-Dichlorbenzoësäure.

p-Chlorbenzylchlorid, s. Artikel Benzylverbindungen.

Benzylidenchlorid, Benzalchlorid, $C_6H_5CHCl_2$, bildet sich aus Bittermandelöl, C_6H_5CHO und Phosphorpentachlorid (75), beim Chloriren von Toluol in der Siedehitze (76), aus Benzaldehyd und Phosgen $COCl_2$ (77), aus Benzaldehyd und Succinylchlorid (78). Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep. 206° (75), 212—214° (im Dampf) (80), 203·5° bei 756 Millim. Druck (79). Spec. Gew. 1·256 bei 14° (81); 1·245 bei 16° (75); 1·295 bei 16° (80); 1·270 bei 0°; 1·212 bei 57°; 1·188 bei 79°; 1·126 bei 135·5°; 1·041 bei 203·5° (79). Die Chloratome sind leicht durch andere Atome oder Atomgruppen zu ersetzen. Durch Erhitzen mit Wasser, Alkalien oder concentrirter Schwefelsäure (82) entsteht Benzaldehyd. Natrium reducirt zu Stilben, $C_{14}H_{12}$ (81). Oxalsaures Silber bildet bei vorsichtigem Erwärmen Benzaldehyd, Kohlenoxyd und Kohlensäure neben Chlorsilber (83). Durch Erhitzen mit Quecksilberdiphenyl oder Benzol und Zinkstaub entsteht Triphenylmethan Essigsaures Natrium führt es beim Erhitzen in Zimmtsäure über. Kupfer liefert mit dem Benzylidenchlorid beim Erwärmen im Wasserbade bei 180° schmelzendes Stilbenchlorid, $(C_6H_5CHCl)_2$ (87). Alkoholisches Kaliumsulfhydrat (2 Mol.) bildet Benzyldisulfid, Dithiobenzoësäure und ein Oel von der Formel $(C_6H_5CHS)_2 + H_2S$. Bei überschüssigem Kaliumsulfhydrat entstehen indess nur die beiden ersteren Verbindungen. Durch Behandlung mit Natrium und Jodmethyl entsteht Cumol, $C_6H_5CH(CH_3)_2$. Ammoniak bildet Hydrobenzamid, $(C_7H_6)_3N_2$, Phosphoniumjodid Tribenzylphosphin. Triäthylphosphin bildet neben salzsaurem Triäthylphosphin und Triäthylphosphinoxyd Triäthylbenzylphosphinchlorid (84). Durch Chloriren, Bromiren und Nitriren entstehen meist p-Derivate (80).

Es dient zur Darstellung von Benzaldehyd, Benzoësäure und Zimmtsäure.

Trichlortoluole.

α-Trichlortoluol, $C_6H_2Cl_3CH_3(CH_3:Cl_3 = 1:3:4:6)$ (167), bildet sich beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Jod (81), Molybdänpentachlorid

(68) oder Eisenchlorid (86). Das gewonnene Rohtrichlortoluol wird mit 2 Thln. rauchender Schwefelsäure einige Minuten bei 60° geschüttelt und dadurch von dem β-Trichlortoluol, das dabei in Sulfonsäuren übergeführt wird, getrennt. Man versetzt mit Wasser und destillirt das α-Trichlortoluol mit überhitztem Wasserdampf über, während die sulfurirte β-Verbindung zurückbleibt. Aus Methylalkohol umkrystallisirt, bildet es bei 82° schmelzende Nadeln. Siedep. 229—230°. Beim Nitriren liefert es ein Mono- und Dinitroderivat. Chromsäurelösung dagegen liefert Trichlorbenzoësäure.

β-Trichlortoluol, ($CH_3:Cl_3$ 1:2:3:4) (167), entsteht neben α-Trichlortoluol beim Chloriren von Toluol in Gegenwart von Molybdänpentachlorid oder Eisenchlorid (86). Nachdem man die β-Verbindung sulfurirt und das α-Trichlortoluol durch Erhitzen mit Wasserdampf bei 150° überdestillirt hat (s. dort), steigert man die Temperatur auf 160°, wobei die Sulfonsäuren der bei der Chlorirung entstandenen Dichlorverbindungen zerlegt werden, und schliesslich auf 210°, wobei auch die Sulfonsäure des β-Trichlortoluols in β-Trichlortoluol und Schwefelsäure zerfällt. Man reinigt die übergegangene β-Verbindung durch Umkrystallisiren aus Methylalkohol. Krystalle. Schmp. 41°. Siedep. 231—232°. Durch Salpeterschwefelsäure werden ebenfalls die beiden letzten Wasserstoffatome des Benzolkerns in Nitrogruppen übergeführt.

Dichlorbenzylchlorid, s. beim Artikel Benzylverbindungen.

p-Chlorbenzylidenchlorid, $C_6H_4ClCHCl_2$, bildet sich beim Chloriren des Benzylidenchlorids bei Gegenwart von Jod; oder beim Chloriren des Monochlortoluols in der Siedehitze. Flüssigkeit. Siedep. 234°. Mit H_2O auf 170° erhitzt, zerfällt es in Salzsäure und p-Chlorbenzaldehyd (76).

o-Chlorbenzylidenchlorid, $C_6H_4ClCHCl_2$, bildet sich bei der Behandlung von Salicylaldehyd mit Phosphorpentachlorid (87). Siedep. 227—230°, spec. Gew. 1·413 bei 9°. Mit Wasser setzt es sich in der Kälte langsam, beim Erhitzen auf 170° rasch um in Chlorsalicylaldehyd und Salzsäure. Mit Chromsäure oxydirt, bildet es o-Chlorbenzoësäure.

Benzotrichlorid, Toluoltrichlorid, $C_6H_5C\cdot CCl_3$, wurde zuerst (1858) von Schischkoff und Rösing (89) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoylchlorid dargestellt und später von Limpricht näher untersucht (90). Es bildet sich ebenfalls beim Einleiten von Chlor in siedendes Toluol und wurde früher, wo es vielfache Verwendung fand, im Grossen nach dieser Methode dargestellt. Man reinigt es dann durch Waschen mit Wasser und kohlensauren Alkalien, Trocknen mit Potasche und Destillation (90, 91). Als Nebenprodukt bildet sich bisweilen das bei 160° schmelzende Tolantetrachlorid, $(C_6H_5C\cdot Cl_2)_2$, vielleicht in Folge der Einwirkung der Metalle der Destillirgefässe auf das Benzotrichlorid, da man letzteres durch Einwirkung von Kupfer in das Tolantetrachlorid überführen kann (92, 93). Das Benzotrichlorid bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedep. 213—214°. Spec. Gew. bei 14° = 1·38. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Aether.

Durch Erhitzen mit Wasser auf 150° bildet es Benzoësäure; durch Erhitzen mit Alkohol Benzoësäureäthyläther. Natriumäthylat bildet den Orthobenzoësäureäthyläther, $C_6H_5C(OC_2H_5)_3$. Ammoniak erzeugt mit Benzotrichlorid bei 130° neben Salmiak Benzoësäure, Benzamid und Benzonitril. Kupferpulver reducirt es in der Wärme zu Tolantetrachlorid und dann zu Tolandichlorid. Zinkäthyl bildet Amylbenzol. Mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure (5 % Wassergehalt) entsteht Benzoësäureanhydrid; mit rauchender Salpetersäure sofort m-Nitrobenzoësäure (91).

Anilin bildet Diphenylbenzamidin; durch salzsaures Anilin, Nitrobenzol und Eisenfeile lässt es sich überführen in Diamidotriphenylcarbinol. Dimethylanilin bildet bei Gegenwart von Chlorzink Malachitgrün. Aehnliche Farbstoffe entstehen auch mit anderen tertiären Basen, z. B. Methyldiphenylamin, Diäthylanilin und Diamylanilin (95), durch Wechselwirkung von 1 Mol. Benzotrichlorid und 2 Mol. der Base, z. B. $C_6H_5 \cdot CCl_3 + 2C_6C_5N(CH_3)_2 = C_6H_5CCl[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$. Diese Einwirkung erfolgt bei Gegenwart von Chlorzink fast quantitativ bei den tertiären Basen, etwas schwerer bei den secundären und noch schwerer bei den tertiären Basen; und zwar bilden erstere smaragdgrüne, die secundären Basen blaugrüne und letztere violette Farbstoffe. Der Eintritt des Benzotrichlorids erfolgt dabei stets in der Parastellung der Amidogruppen der Basen; so dass z. B. aus p-Dimethyltoluidin kein Farbstoff entstehen kann. Es bilden aber auch Dimethyl-o- und m-Toluidin und α- und β-Dimethylnaphtylamin keine solchen Farbstoffe. In ähnlicher Weise wie die Basen wirken auch Phenole auf Benzotrichlorid ein, indem sie Dioxytriphenylcarbinole bilden, z. B. $C_6H_5CCl(C_6H_4OH)_2$, Benzaurin (94). Auch hier tritt das Benzotrichlorid in die Parastellung zur Hydroxylgruppe.

Durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlichte entsteht aus Benzotrichlorid ein Chlorkohlenstoff, $C_{21}Cl_{26}$ (96), ein krystallinischer Körper, der bei 152—153° schmilzt, unzersetzt flüchtig ist, sich in Chloroform, aber nicht in Alkohol löst und durch Zink und Schwefelsäure in $C_{21}HCl_{25}$ verwandelt wird. Letzterer ist ein krystallinischer Köiper vom Schmp. 102°; in Alkohol und Chloroform löslich. Durch Erhitzen mit Anilin auf 180° bildet der Chlorkohlenstoff eine krystallinische, leicht lösliche Base.

Tetrachlortoluole.

Festes Tetrachlortoluol, $C_6HCl_4 \cdot CH_3$, bildet sich bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol in Gegenwart von Jod (Antimonpentachlorid) (97). Man unterbricht das Einleiten von Chlor, wenn sich 100 Thle. des Toluols um 150 Thle. vermehrt haben. Durch fractionirte Destillation erhält man dann ein bei 270—280° siedendes Produkt, welches in der Kälte Krystalle absetzt. Man reinigt durch Umkrystallisiren aus Aether. Feine Nädelchen. Schmp. 96°. Siedep. 276·5° (corr.) (81), 271° (97). Leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwerer in Alkohol. Durch Erhitzen mit Wasser auf 220° wird es nicht verändert. Rauchende Salpetersäure greift es nur sehr langsam an.

Flüssiges Tetrachlortoluol, $C_6HCl_4CH_3$, erhält man beim Erhitzen des Dichlortoluoltetrachlorids mit alkoholischem Kali auf 110° (Ann. 142, pag. 305).

Trichlorbenzylchlorid, s. Artikel Benzylverbindungen.

o-Dichlorbenzylidenchlorid, $C_6H_3Cl_2CHCl_2(CHCl_2:Cl_2 = 1:3:4)$, entsteht durch Chloriren von kochendem Dichlortoluol. Siedep. 257°. Spec. Gew. 1·518 bei 22°. Mit Wasser auf 220° erhitzt, bildet es m-p-Dichlorbenzaldehyd.

o-Monochlorbenzotrichlorid, $C_6H_4Cl \cdot CCl_3$, entsteht neben anderen Verbindungen durch Erhitzen von Salicylsäure und Phosphorpentachlorid (98). Krystalle. Schmp. 30°. Siedep. 260°. Spec. Gew. (im flüssigen Zustande) 1·51. Wasser verwandelt es bei 150° in o-Chlorbenzoësäure.

m-Monochlorbenzotrichlorid, $C_6H_4Cl \cdot CCl_3$, erhält man durch Erhitzen des m-Sulfobenzoësäurechlorids mit Phosphorpentachlorid (100), Siedep. 235°. Erstarrt noch nicht bei —10°. Wasser verwandelt es bei 150° in m-Chlorbenzoësäure.

p-Monochlorbenzotrichlorid (90), entsteht durch Chloriren von Benzotrichlorid bei Gegenwart von Jod; man reinigt durch Fractioniren (97) oder durch Erhitzen von p-Oxybenzid,

$C_6H_4\langle{O \atop CO}\rangle$, mit Phosphorpentachlorid auf 290—300° (99). Flüssigkeit. Siedep. 245°. Wasser verwandelt es bei 190° in p-Chlorbenzoësäure.

Pentachlortoluole, $C_7H_3Cl_5$.

Pentachlortoluol, $C_6Cl_5 \cdot CH_3$, stellt man dar, indem man Toluol bei Gegenwart von Jod mit Chlor sättigt und zuletzt die Reaction durch die Hitze unterstützt (97). Die über 300° übergehende Fraction wird mit Schwefelkohlenstoff gewaschen, in dem das Pentachlortoluol sehr wenig löslich ist, und dann aus Benzol umkrystallisirt. Weisse, glänzende Krystallnadeln. Schmp. 218°, Siedep. 301°. Ziemlich leicht löslich in kochendem Benzol, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Alkohol oder Aether. Wird von rauchender Salpetersäure nicht angegriffen.

Tetrachlorbenzylchlorid, $C_6HCl_4 \cdot CH_2Cl$, s. Benzylverbindungen.

α-Trichlorbenzylidenchlorid, $C_6H_2Cl_3 \cdot CHCl_2 \cdot (CHCl_2:Cl_3 = 1:2:4:5)$, entsteht beim Chloriren von α-Trichlortoluol in der Siedehitze (97). Farblose Flüssigkeit, Siedep. 296°, spec. Gew. = 1·634 bei 25°.

β-Trichlorbenzylidenchlorid, $C_6H_2Cl_3 \cdot CHCl_2(CHCl_2:Cl_3 = 1:2:3:4)$, bildet sich durch Einleiten von Chlor in nahe zum Sieden erhitztes β-Trichlortoluol (86). Krystalle (aus Ligroïn), Schmp 84°, Siedep. 275—285°. Durch rauchende Schwefelsäure entsteht β-Trichlorbenzaldehyd.

Dichlorbenzotrichlorid, $C_6H_3Cl_2 \cdot CCl_3$, entsteht durch Chloriren von Dichlortoluol bei Siedehitze, bis es nicht mehr an Gewicht zunimmt. Beim Fractioniren erhält man es als eine bei 273° siedende farblose Flüssigkeit, spec. Gew. = 1·587 (97). Die etwas höher siedende Fraction (gegen 180°) hat ebenfalls eine der Formel $C_6H_3Cl_2CCl_3$ entsprechende Zusammensetzung. Wahrscheinlich entstehen beim Chloriren drei Isomere, da das angewandte (rohe) Dichlortoluol selbst ein Gemenge von 3 isomeren Körpern ist (72, 66, 97, 68).

Wasser, Ammoniak oder Alkohol liefern beim Erhitzen auf 200° Dichlorbenzoësäure, dessen Amid und Aether.

Hexachlortoluole, $C_7H_2Cl_6$ (97).

Pentachlortoluolbenzylchlorid, s. Artikel Benzylverbindungen.

Tetrachlorbenzylidenchlorid, $C_6HCl_4 \cdot CHCl_2$, entsteht durch Erhitzen von Tetrachlortoluol in der Siedehitze neben Tetrachlorbenzotrichlorid und etwas Pentachlorbenzol. Man trennt durch öfteres Fractioniren. Farblose Flüssigkeit, Siedep. 305—306°, spec. Gew. 1·704 bei 25° (97) Wasser verwandelt es beim Erhitzen auf 250° in Tetrachlorbenzaldehyd.

Trichlorbenzotrichlorid, $C_6H_2Cl_3 \cdot CCl_3$, entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes Trichlortoluol (97). Man reinigt durch Fractioniren. Die zwischen 294 und 302° übergehenden Fractionen, welche beim Erkalten erstarren, werden durch Auspressen von der Mutterlauge befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Lange, glänzend weisse Nadeln. Schmp. 82°, Siedep. 307—308°. Ziemlich löslich in Alkohol. Wasser verwandelt es beim Erhitzen auf 250° in Trichlorbenzoësäure.

Heptachlortoluole, C_7HCl_7 (97).

Pentachlorbenzylidenchlorid, $C_6Cl_5CHCl_2$, entsteht beim Chloriren von Benzylidenchlorid bei Gegenwart von Jod und dann von Antimonpentachlorid (97). Man wäscht das Produkt mit Salzsäure, Wasser und erschöpft dann mit kochendem 80 % Alkohol, so lange noch merkliche Mengen aufgelöst werden. Es bleibt im Rückstande Hexachlorbenzol, während das Pentachlorbenzylidenchlorid neben einer geringen Menge Tetrachlorbenzylidenchlorid in die alkoholische Lösung geht. Nach dem Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade unterwirft man der fractionirten Destillation, erhitzt die Fraction 332—335° mit Wasser auf 300° und krystallisirt schliesslich aus Alkohol um. Flache, längliche, glänzend weisse Blättchen. Schmp. 109°, Siedep. 334°. Wenig

löslich in kaltem Alkohol, leichter in kochendem. Sehr beständig. Wasser verändert es beim Erhitzen auf 300° nicht.

Tetrachlorbenzotrichlorid, $C_6HCl_4CCl_3$, bildet sich beim erschöpfenden Chloriren von siedendem Tetrachlortoluol. Es bilden sich als Nebenprodukte auch Tetrachlorbenzylidenchlorid und etwas Pentachlorbenzol. Man reinigt durch Fractioniren und krystallisirt die Fraction 310—320° nach Auspressen der Mutterlauge aus kochendem Alkohol um. Feine, glänzendweisse Nadeln oder Blättchen. Schmp. 104°, Siedep. 316°. Wasser verwandelt es beim Erwärmen auf 270° in Tetrachlorbenzoësäure. Brom verändert es selbst bei 200° nicht, Antimonpentachlorid greift es beim Erhitzen im Rohr auf 280° an und liefert Hexachlorbenzol.

Pentachlorbenzotrichlorid, $C_6Cl_5CCl_3$. Dieses völlig chlorirte Toluol ist nicht bekannt. Pentachlorbenzylidenchlorid oder Tetrachlorbenzotrichlorid werden weder von Chlor, noch von Antimonpentachlorid bei mässiger Temperatur angegriffen und beim Erhitzen mit letzterem auf 280° erhält man Hexachlorbenzol.

Bromderivate.

Monobromtoluole, C_7H_7Br.

o-Bromtoluol, $C_6H_4BrCH_3(CH_3:Br = 1:2)$ bildet sich neben p-Bromtoluol beim Bromiren von Toluol in der Kälte (99). Die Ausbeute an o- und p-Bromtoluol bleibt bei der Einwirkung des Broms im Dunkeln, im zerstreuten Licht oder bei Zusatz von Jod dieselbe (59). Rein erhält man es aus o-Toluidin durch Umtausch der Amidogruppe gegen Brom (98), indem man wie gewöhnlich das salpetersaure Toluidin in der Hitze in etwas Wasser löst, dann unter Kühlung mit Eis einen Strom von salpetriger Säure hindurchleitet und das so gebildete salpetersaure Diazo-o-Toluol nach dem Ueberführen in das Sulfat durch Hinzufügen von Bromwasser und Bromnatrium in das Perbromür, $C_6H_4CH_3N_2Br_3$, verwandelt. Das letztere bildet beim Zersetzen mit Alkohol das o-Bromtoluol, das man durch Destillation reinigt. Ausbeute nur ca. 10 %. Bequemer stellt man das o-Bromtoluol aus dem beim Bromiren von Toluol erhaltenen Rohbromtoluol dar. Man scheidet aus demselben zunächst bei einer Kälte von — 20° das feste p-Bromtoluol möglichst ab (ein geringer Zusatz von Alkohol begünstigt das Krystallisiren) und verschafft sich durch öfteres Fractioniren eine Fraction von 183°. Diese ist sehr reich an o-Bromtoluol. Man vollendet die Reinigung durch Oxydation, indem man gleiche Theile Bromtoluol, Manganperoxyd und Schwefelsäure mit einer zum Lösen genügenden Menge von Essigsäure zum Kochen erhitzt. Unter diesen Bedingungen oxydirt sich fast nur das p-Bromtoluol. Nach 10stündigem Kochen destillirt man das nicht oxydirte Bromtoluol ab und wiederholt dieselbe Operation noch dreimal. Schliesslich wäscht man das Produkt mit alkoholhaltigem Wasser, trocknet und fractionirt noch einmal. Die Oxydation kann auch durch dichromsaures Kalium und Schwefelsäure erfolgen (100). Besser trennt man die beiden Bromtoluole durch Natrium, welches in der Kälte nur auf die p-Verbindung einwirkt (160). Man löst das Bromtoluol in 3 Thln. Petroläther oder Benzol, giebt in kleine Scheiben geschnittenes Natrium hinzu und lässt einige Tage stehen. Nach dem Filtriren wird dann destillirt und die Fraction unter 200° noch 3—4 Mal ebenso behandelt.

Farblose, sehr lichtbrechende Flüssigkeit. Siedep. 182° bei 762 Milim. Druck; spec. Gewicht 1·401 bei 18°. Erstarrt in fester Kohlensäure. Spec. Gew. bei 20° 1·422 (175). Sie besitzt einen schwachen, aromatischen, vom Benzolbromid

abweichenden Geruch. In Petroläther aufgelöst, wird es in der Kälte nicht von Natrium angegriffen, gegen 50° aber findet die Einwirkung statt unter Bildung von Toluol und Ditolyl; Natriumamalgam in Wasser führt es nur sehr langsam in Toluol über. Durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium entsteht o-Xylol, durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (3 Thle. H_2O:1 Thl. Salpetersäure) o-Brombenzoësäure. Auch von einer alkalischen Lösung von rothem Blutlaugensalz wird es langsam oxydirt zu o-Brombenzoësäure. Schwefelsäure bildet eine einzige Monosulfosäure. Bildet mit Chromoxychlorid eine Doppelverbindung, welche mit Wasser in o-Brombenzaldehyd und o-Brombenzalchlorid zerfällt (169).

m-Bromtoluol, $C_6H_4BrCH_3$, bildet sich aus bromirtem p-Toluidin durch Elimination der Amidogruppe oder aus m-Toluidin durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom (wie bei dem o-Bromtoluol) (98, 101). Farblose Flüssigkeit. Siedep. 181—182° (98), 184° bei 759 Millim. Druck (182). Spec. Gew. 1·4009 bei 21°, 1·410 bei 20°. Erstarrt in fester Kohlensäure (175). Ein Gemisch von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure führt es über in m-Brombenzoësäure. Jodmethyl und Natrium wirken nur sehr schwierig ein, Jodäthyl und Natrium etwas leichter, es entsteht bei zweitägigem Kochen m-Methyläthylbenzol, das durch Oxydationsmittel in Isophtalsäure übergeführt wird (Beweis der Constitution). Durch Behandlung mit Brom entsteht v-m-Dibromtoluol; mit Salpetersäure entstehen mehrere Nitroprodukte, bei der Behandlung mit Schwefelsäure 3 m-Bromtoluolsulfonsäuren (98), nach GRETE (101) nur eine Sulfosäure.

p-Bromtoluol, $C_6H_4BrCH_3$, bildet sich neben o-Bromtoluol beim Bromiren von Toluol in der Kälte (103, 104), am besten unter Zusatz einer geringen Menge Jod, da dann die gleichzeitige Bildung von Brombenzol vermieden wird. Aus dem Rohbromtoluol scheidet man das meiste p-Bromtoluol durch Abkühlen auf —15 bis —20° ab, dekantirt die Flüssigkeit, bringt die Krystalle auf einen stark abgekühlten Trichter, saugt die Mutterlauge ab und wäscht mit ein wenig stark abgekühltem Alkohol. Man krystallisirt aus Alkohol um. Farblose, glänzende und ziemlich harte, rhombische Krystalle Schmp. 26·2° (175), 28·5°. Siedep. 185·2° (i. Druck). Spec. Gew. = 1·4092 bei 215 1·4109 bei 22° (106), 1·390 bei 32°. Latente Schmelzwärme 20·15 Calorien (105).

Jodmethyl und Natrium verwandelt es in p-Xylol; Oxydationsmittel in p-Brombenzoësäure (Beweis der Constitution). Wie die Isomeren sehr beständig. Weder Ammoniak, noch Potasche, noch Natriumäthylat, noch essigsaures Silber, noch Cyankalium greifen es an. Mit Natrium bildet es schon in der Kälte in einer Lösung von Aether oder Petroläther Toluol und Ditolyl. Natriumamalgam und Wasser bilden nur sehr langsam Toluol. Durch Einwirkung von Brom in der Kälte entsteht o-p-Dibromtoluol; concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in zwei Sulfonsäuren; Salpetersäure in zwei Nitrobromtoluole (ein festes und ein flüssiges). Mit Chromoxychlorür bildet es eine Doppelverbindung, welche mit Wasser in p-Brombenzaldehyd übergeht (42).

Benzylbromid, s. Artikel Benzylverbindungen (98, 107).

Dibromtoluole, $C_7H_6Br_2$. Sämmtliche theoretisch möglichen Dibromtoluole sind bekannt.

Benachbartes o-(o-m)-Dibromtoluol, $C_6H_3Br_2CH_3(CH_3:Br_2 = 1:2:3)$, bildet sich aus o-Dibrom-m-Toluidin bei der Behandlung mit Aethylnitrit durch Ersatz der Amidogruppe gegen Wasserstoff. Lange, schöne Nadeln Schmp., 28°. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Bildet ein bei 56·5—57·5°

schmelzendes Nitroderivat und bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure auf 130° o-Dibrombenzoësäure.

m(o-p-)-Dibromtoluol, $C_6H_3Br_2CH_3(CH_3:Br_2 = 1:2:4)$, bildet sich aus p-Brom-o-Toluidin durch Ersatz der Amidogruppe gegen Brom, aus m-Dibrom-m-Toluidin bei der Behandlung mit Aethylnitrit durch Ersatz der Amidogruppe gegen Wasserstoff. Farblose Flüssigkeit. Bleibt bei — 20° flüssig. Bildet ein bei 81° schmelzendes Nitroderivat und bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure m-Dibrombenzoësäure vom Schmp. 168—170°.

p(o-m-)-Dibromtoluol, $C_6H_3Br_2CH_3(CH_3:Br_2 = 1:2:5)$, bildet sich beim Bromiren von m-Bromtoluol; aus m-Brom-o-Toluidin durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom; aus o-Brom-m-Toluidin durch Eliminirung der Amidogruppe. Farblose Flüssigkeit. Erstarrt noch nicht bei — 20°. Siedep. 236°. Spec. Gew. 1·8127 bei 19°. Wird von chromsaurem Kalium und Schwefelsäure nicht oxydirt, mehrtägiges Kochen mit verdünnter Salpetersäure verwandelt es in p-Dibrombenzoësäure. Durch Nitriren erhält man ein bei 87° schmelzendes Dinitroprodukt.

m(o-o-)-Dibromtoluol, $C_6H_3Br_2CH_3(CH_3:Br:Br = 1:2:6)$, bildet sich aus Dibrom-m-Toluidin und aus Dibrom-p-Toluidin durch Elimination der Amidogruppe. Farblose Flüssigkeit, welche noch nicht bei —20° erstarrt. Siedep. 246°. Spec. Gew. 1·812 bei 22°.

Unsymmetrisches o-(m-p)-Dibromtoluol, $C_6H_3Br_2CH_3(CH_3:Br:Br = 1:3:4)$, bildet sich beim Bromiren von Toluol, besonders bei Gegenwart von Jod oder des Sonnenlichts (108), ferner aus m-Monobrom-p-Toluidin durch Substitution der Amidogruppe durch Brom (98). Farblose Flüssigkeit, welche noch nicht bei — 20° erstarrt. Siedep. 239°. Spec. Gew. 1·812 bei 19°. Mischbar mit Alkohol. Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydirt zu o-Dibrombenzoësäure. Salpetersäure nitrirt zu einem bei 86—87° schmelzenden Mononitroprodukt.

Symmetrisches-m-Dibromtoluol, $C_6H_3Br_2CH_3(CH_3:Br:Br = 1:3:5)$, bildet sich aus Dibrom-p-Toluidin oder aus Dibrom-o-Toluidin durch Elimination der Amidogruppe (107). Lange Nadeln vom Schmzp. 39, Siedep. 246°. Salpetersäure bildet ein bei 124° schmelzendes Dinitroprodukt. Mit Kali auf 280—300° erhitzt, bildet es Orcin, $C_7H_6(OH)_2$. Oxydationsmittel führen es über in symmetrische m-Dibrombenzoësäure.

Brombenzylbromide, s. Artikel Benzylverbindungen.

Benzylidenbromid, $C_6H_5CHBr_2$, bildet sich bei der Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Benzaldehyd (109). Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Im Vacuum dagegen destillirt es unzersetzt. Siedep. bei 20 Millim. Druck 130—140°. Liefert beim Erhitzen mit Natrium auf 180° Toluol und Dibenzyl.

Tribromtoluole, $C_7H_5Br_3$ (107).

v-Tribromtoluol, $C_6H_2Br_3CH_3(CH_3:Br_3 = 1:2:3:4)$, bildet sich aus dem v-Tribrom-m-Toluidin, $(CH_3:NH_2:Br_3 = 1:3:4:5:6)$, durch Elimination der Amidogruppe mit Hilfe von Aethylnitrit (107). Nadeln. Schmp. 44—45°. Salpetersäure bildet ein bei 107—108° schmelzendes Nitroderivat.

(a-)v-Tribromtoluol, (1:3:4:5), bildet sich aus Dibrom-p-Toluidin durch Substitution der Amidogruppe durch Brom (107). Nadeln. Schmp. 88—89°.

Symmetrisches Tribromtoluol, (1:2:4:6), bildet sich aus Tribrom-m-Toluidin durch Elimination der Amidogruppe mit Hilfe von Aethylnitrit (107). Lange Nadeln. Schmp. 66°, Siedep. 290°. In Alkohol sehr schwer löslich.

Salpetersäure bildet ein bei 215° schmelzendes Mononitro- und ein bei 217—220° schmelzendes Dinitroderivat.

(v-)a-Tribromtoluol, (1:2:5:6), bildet sich aus Tribrom-m-Toluidin vom Schmp. 94° durch Elimination der Amidogruppe mit Hilfe von Aethylnitrit (197). Nadeln. Schmp. 58—59°. Rauchende Salpetersäure bildet ein bei 91° schmelzendes Nitroderivat.

(a-)(a-)-Tribromtoluol, (1:2:3:5), bildet sich aus Dibrom-o-Toluidin vom Schmp. 46° durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom (107). Lange Nadeln. Schmp. 52—53°. Rauchende Salpetersäure verwandelt in ein Nitroprodukt.

(s-)a-Tribromtoluol, (1:2:4:5), bildet sich aus Dibrom-m-Toluidin vom Schmp. 75° beim Ersatz der Amidogruppe gegen Brom (107). Lange Nadeln. Schmp. 112°.

Tetrabromtoluole, $C_7H_4Br_4$ (107).

v-Tetrabromtoluol, $C_6HBr_4 \cdot CH_3(CH_3:Br_4 = 1:2:3:4:5)$, bildet sich aus Tribrom-m-Toluidin vom Schmp. 96° durch Ersatz der Amidogruppe durch Brom. Dünne Nadeln. Schmp. 111—111·5°. Salpetersäure liefert ein bei 212° schmelzendes Nitroderivat.

Tetrabromtoluol, (1:2:3:4:6), bildet sich aus Tribrom-m-Toluidin vom Schmp. 101° durch Ersatz der Amidogruppe durch Brom und aus dem Tetrabrom-m-Toluidin durch Elimination der Amidogruppe mit Hilfe von Aethylnitrit. Nadeln. Schmp. 105—106°. Salpetersäure verwandelt es in ein bei 215—216° schmelzendes Nitroderivat.

Symmetrisches Tetrabromtoluol, (1:2:3:5:6), bildet sich aus Tribrom-m-Toluidin vom Schmp. 94° durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom. Nadeln. Schmp. 116—117°. Wenig löslich in Alkohol. Salpetersäure verwandelt in ein bei 213° schmelzendes Nitroderivat.

Pentabromtoluole, $C_7H_3Br_5$.

Pentabromtoluol, $C_6Br_5 \cdot CH_3$, bildet sich aus Tetrabrom-m-Toluidin durch Austausch der Amidogruppe gegen Brom (107) oder durch Eintragen von Toluol in auf 0° abgekühltes Brom, dem man zur Begünstigung der Reaction etwas Bromaluminium hinzugefügt hat. Nadeln. Schmp. 282—283°. Wenig löslich in Alkohol und Eisessig.

Durch völliges Bromiren von Toluol beim Erhitzen mit überschüssigem Brom bei Gegenwart von Jod zuletzt bis auf gegen 400° entsteht Pentabrombenzol.

Chlorbromderivate.

p-Chlorbenzylbromid, $p\text{-}C_6H_4Cl(CH_2Br)$, bildet sich beim Bromiren von p-Chlortoluol bei 160° (110). Nadeln oder Prismen (aus Alkohol), Schmp. 48·5°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Krystalle verflüchtigen sich rasch an der Luft. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig. Chromsaures Kalium und Schwefelsäure wirken kaum auf dasselbe ein.

Monochlor-p-Bromtoluole. Beim Chloriren von p-Bromtoluol bei Gegenwart von metallischem Eisen entsteht ein bei 210—220° siedendes, bei —8° noch nicht erstarrendes Gemisch von m-Cl-p-Bromtoluol (vorwiegend) und o-Cl-p-Bromtoluol, da dasselbe bei der Oxydation durch Erhitzen mit 20proc. Salpetersäure im Rohr auf 150—200° eine bei 170° schmelzende m-Cl-p-Brombenzoësäure und eine bei 156° schmelzende o-Cl-p-Brombenzoësäure liefert (189).

Monochlor-o-Bromtoluole. Beim Chloriren von o-Bromtoluol bei Gegenwart von metallischem Eisen bildet sich gleichfalls ein Gemisch von zwei Monochlor-

bromtoluolen vom Schmp. 210—220°. Dasselbe besteht aus o-Chlor-o-Bromtoluol und p-Chlor-o-Bromtoluol, da es bei der Oxydation mit Salpetersäure eine bei 132° schmelzende o-Cl-o-Brombenzoësäure und eine bei 217° schmelzende p-Chlor-o-Brombenzoësäure ergiebt (189).

Monobrom-p-Chlortoluole. Beim Bromiren von o-Chlortoluol in Gegenwart von metallischem Eisen bildet sich ein Gemisch von Monobromchlortoluolen vom Siedep. 210—220°, das unter 0° erstarrt. Es besteht aus o- und p-Brom-o-Chlortoluol, da es bei der Oxydation mit Salpetersäure in eine bei 156° schmelzende p-Brom-o-Chlorbenzoësäure und eine bei 132° schmelzende o-Brom-o-Chlorbenzoësäure übergeht (189).

Monobrom-o-Chlortoluol. Beim Bromiren von o-Chlortoluol bei Gegenwart von metallischem Eisen bildet sich ein Gemisch von Monobromchlortoluolen, unter denen sich auch o-Brom-p-Chlortoluol befindet (189).

Dichlor-p-Bromtoluol, $C_6H_2(CH_3)Cl_2Br(CH_3:Cl_2:Br = 1:2:3:4$ oder $1:2:5:4)$, bildet sich beim Chloriren von Monochlor-p-Bromtoluol. Breite, glänzende Nadeln. Schmp. 87°, Siedep. 240—250°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Chloroform (189).

Dibrom-o-Chlortoluol, $CH_3:Cl:Br_2 = 1:2:4:6$, bildet sich beim Bromiren von o-Chlortoluol (189). Schmp. 100°, Siedep. 275—280°. Spitze Nadeln (aus Alkohol).

Trichlor-p-Bromtoluol, bildet sich bei längerer Bromirung von p-Bromtoluol. Nadelfeine Krystalle. Schmp. 55—60° (Rein ?).

Tetrachlor-p-Bromtoluol, der höchst siedende Antheil des chlorirten p-Bromtoluols. Lange, feine Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 213°, Siedep. 300 bis 310°.

Benzochloriddibromid, $C_6H_5CClBr_2$, wird dargestellt, indem man 2 Mol. Brom langsam zu im Oelbade auf 160° erhitztem Benzylchlorid hinzufliessen lässt, das Gemisch dann auf 190 bis 200° erhitzt und nochmals mit 2 Mol. Brom behandelt. Feste Substanz.

Jodderivate.

Monojodtoluole, C_7H_7J.

o-Jodtoluol, $C_6H_4JCH_3(CH_3:J = 1:2)$, bildet sich bei der Zersetzung des schwefelsauren Diazo-o-p-Toluols mit Jodwasserstoffsäure (112). Man reinigt das Rohprodukt durch Destillation mit Wasserdämpfen und durch fractionirte Destillation. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 205·5° (g. i. Druck) (111). Spec. Gew. = 1·697 bei 20°. Erstarrt noch nicht bei —14°. Chlorkohlensäureester und Natrium bilden o-Toluylsäure (111). Verdünnte Salpetersäure verwandelt es in o-Jodbenzoësäure vom Schmp. 156·5° (Beweis der Constitution). Chromsäuregemisch verbrennt es völlig, ohne eine aromatische Säure zu geben. Rauchende Salpetersäure bildet ein Mononitroderivat. Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bildet sich neben der Jodtoluolsulfosäure auch Toluolsulfosäure und Di- und Trijodtoluol (165, 185). Bildet mit Chromoxychlorid eine Doppelverbindung, welche mit Wasser neben etwas Jodbenzaldehyd Jodbenzalchlorid bildet (169).

m-Jodtoluol, $C_6H_4JCH_3(CH_3:J = 1:3)$, bildet sich bei der Zersetzung von schwefelsaurem m-Diazotoluol mit Jodwasserstoffsäure. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 204°, Spec. Gew. 1·698 bei 20°. Chromsäuregemisch verbrennt es und liefert keine Jodbenzoësäure. Salpetersäure bildet ein Mononitroderivat.

p-Jodtoluol, $C_6H_4J\cdot CH_3(CH_3:J = 1:4)$, entsteht durch Behandlung des schwefelsauren p-Diazotoluols mit Jodwasserstoffsäure (180), oder des Di-p-Tolyl-

quecksilbers mit Jod (114). Farblose Blättchen. Schmp. 35°, Siedep. 211·5. Geruch erinnert an Minzöl. Chromsäuregemisch oxydirt zu p-Jodbenzoësäure. Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bildet sich neben Jodtoluolsulfosäure auch Toluolsulfosäure und Di- und Trijodtoluol (165, 185).

Benzyljodid, s. Artikel Benzylverbindungen.

Chlorjodtoluole, $C_6H_3ClJ \cdot CH_3$. Man unterscheidet drei Verbindungen.

α-Chlorjodtoluol bildet sich aus α-Chlornitrotoluol vom Siedep. 238°, indem man dessen schwefelsaure Diazoverbindung mit Jodwasserstoffsäure zersetzt (115). Man reinigt nach dem Waschen mit Soda durch Destillation mit Wasserdampf. Farblose Flüssigkeit. Erstarrt noch nicht bei — 14°. Siedep. 242—243°. Spec. Gew. = 1·716 bei 17°. Mischbar mit Alkohol.

β-Chlorjodtoluol stellt man dar aus β-Chlornitrotoluol vom Schmp. 84°, indem man dessen schwefelsaure Diazoverbindung mit Jodwasserstoffsäure zersetzt, das Rohprodukt mit Soda wäscht und durch Destillation mit Wasserdampf reinigt (115). Farblose Flüssigkeit. Erstarrt bei + 10°. Siedep. 240°. Spec. Gew. 1·770 bei 19·5°. Mischbar mit Alkohol.

γ-Chlorjodtoluol entsteht aus Chlor-o-Toluidin vom Schmp. 29·5 und Siedep. 241° (60), indem man dessen schwefelsaure Diazoverbindung mit Jodwasserstoffsäure zersetzt. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 240°. Spec. Gew. 1·702 bei 19°. Jod steht in der o-Stellung.

Bromjodtoluole, $C_7H_6BrJ \cdot CH_3$.

m-Brom-o-Jodtoluol, (CH_3:Br:J = 1:2:3), bildet sich aus m-Brom-o-Toluidin, indem man dessen schwefelsaure Diazoverbindung mit Jodwasserstoffsäure zersetzt (115). Farblose Flüssigkeit. Erstarrt noch nicht bei — 20°. Siedep. 260°, Spec. Gew. 2·139 bei 18°.

m-Brom-p-Jodtoluol, (CH_3:Br:J = 1:3:4), bildet sich durch Zersetzung des m-Brom-Diazo-o-Toluols durch Jodwasserstoffsäure (115). Farblose Flüssigkeit. Erstarrt noch nicht bei — 14°. Siedep. 265°. Spec. Gew. 2·044 bei 20°. Mischbar mit Alkohol. Salpetersäure bildet ein bei 118° schmelzendes Mononitroderivat.

Jodbenzylbromide, s. Artikel Benzylverbindungen.

Di-m-Brom-p-Jodtoluol, (CH_3:Br:Br:J = 1:3:5:4), entsteht durch Zersetzung des schwefelsauren m-m-Dibromdiazo-p-Jodtoluols mit Jodwasserstoffsäure (115). Farblose, lange, schöne Nadeln. Schmp. 86°, Siedep. 270°. Salpetersäure bildet ein bei 69° schmelzendes Mononitroderivat.

Dijodtoluole.

o-p-Dijodtoluol, $C_6H_3CH_3J_2$(CH_3:J:J = 1:2:4), bildet sich neben anderen Produkten bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf o- oder p-Jodtoluol. Flüssigkeit. Siedep. 295—296°. Erstarrt noch nicht bei —15°. Salpetersäure oxydirt zu o-p-Dijodbenzoësäure (165).

Trijodtoluol, $C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot J_3$($CH_3$:$J_3$ = 1:2:4:6?), bildet sich neben anderen Produkten bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf o- oder p-Jodtoluol. Farblose Nadeln. Schmp. 118—119° (165).

m-m-Dibrom-o-p-Dijodtoluol, $C_6HBr_2J_2CH_3$(CH_3:Br:Br:J:J = 1:3:5:2:4), bildet sich aus Nitrodibromjodtoluol, indem dasselbe durch Zinn und Salzsäure in die Amidoverbindung übergeführt und die schwefelsaure Diazoverbindung der letzteren durch Jodwasserstoffsäure zersetzt wird. Prismen. Schmp. 68°. Wenig löslich in Alkohol. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Salpetersäure verwandelt es in ein bei 129° schmelzendes Nitroderivat.

Fluorderivate.

p-Fluortoluol, $C_6H_4FlCH_3$, entsteht beim Erhitzen der p-Fluortoluolsulfonsäure mit concentrirter Salzsäure im Rohr. Flüssigkeit. Siedep. 114°. Geruch ist ähnlich dem nach bitteren Mandeln.

Nitrosoderivate.

Nitrosotoluol, $C_6H_3CH_3(NO)_2[CH_3:(NO)_2 =]$ 1:2:5, bildet sich durch Oxydation des Toluchinondioxims mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung. Hellgelber Niederschlag. Schmp. 133°. Sublimirt schon bei 100°. Der Geruch ist chinonartig. Lässt sich mit Wasserdämpfen unter theilweiser Zersetzung destilliren. Löslich in Eisessig; sonst in allen Lösungsmitteln unlöslich (171, 172).

Nitroderivate.

Monitrotoluole. Das Nitrotoluol wurde 1841 von DEVILLE entdeckt (2), welcher es als Flüssigkeit erhielt. 1865 stellte JAWORSKY (116) festes oder p-Nitrotoluol dar, aber erst ROSENSTIEHL (118) fand 1869, dass beim Behandeln des Toluols mit Salpetersäure zwei isomere Nitrotoluole entstehen. Zu gleicher Zeit fanden dann BEILSTEIN und KUHLBERG auch das dritte Isomere, das m-Nitrotoluol auf (117). Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Toluol entstehen alle drei Isomere des Mononitrotoluols, hauptsächlich o- und p-Nitrotoluol, in geringer Menge daneben m-Nitrotoluol. Das Mengenverhältniss, in welchem die o- und p-Verbindungen entstehen, hängt z. Thl. von der Concentration der Salpetersäure, z. Thl. von der Temperatur ab. So besteht das Rohnitrotoluol aus 65§ p-Nitrotoluol, wenn die concentrirte Salpetersäure etwa der Formel HNO_3 entspricht (spec. Gew. 1·53) (118); aus 67§ o-Nitrotoluol, wenn die Salpetersäure so schwach ist, dass sie kaum mehr einwirkt. Auch beim Nitriren mit Salpeterschwefelsäure besteht das Rohprodukt aus 60—66§ o-Nitrotoluol (120). Aus dem Rohnitrotoluol kann man rein nur das p-Nitrotoluol erhalten.

Darstellung von technischem o- und p-Nitrotoluol. 1 Thl. Toluol wird mit 1 Thl. Salpetersäure von 44° BÉ. und 1½ Thle. Schwefelsäure von 66° BÉ unter Umrühren und Abkühlung zusammengebracht. Die Operation geschieht wie bei Nitrobenzol in gusseisernen Cylindern (seltener in Gefässen von Steingut), welche mit einem Rührwerk versehen sind und durch Wasser gekühlt werden. Bei einer Menge von 100 Kgrm. Toluol dauert die Operation ungefähr 12 Stunden. Ist sie gut verlaufen, so zeigt das erhaltene Rohprodukt ungefähr ein spec. Gew. von 20° BÉ. Nachdem man dasselbe mit Wasser, dann mit Alkali gewaschen, befreit man es durch Einleiten von Wasserdampf zunächst von Toluol und treibt dann das Nitrotoluol selbst mit Wasserdämpfen über. Man trennt die beiden Nitrotoluole (o- und p-) durch fractionirte Destillation. Die über 230° übergehende Fraction erstarrt grösstentheils und wird durch Absaugen und Ausschleudern vom flüssigen Nitrotoluol befreit. Die von 222—223° siedende Fraction besteht wesentlich nur aus o-Nitrotoluol. Die Zwischenfractionen enthalten etwas m-Nitrotoluol.

Das Nitrotoluol wird zur Bereitung von Toluidin, Tolidin und Fuchsin verwandt.

o-Nitrotoluol, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NO_2$(1:2). Bildung siehe vorher. Rein erhält man es beim Behandeln von o-Nitro-p-Toluidin durch Elimination der Amidogruppe mit Aethylnitrit. Gelbe, klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Erstarrt bei —10·5° (184). Schmp. 222·5°, 218° (184). Spec. Gew. 1·163 bei 23·5°. Chromsäure greift es in Gegenwart von Schwefelsäure langsam an, bildet aber keine

aromatische Säure, sondern verbrennt es völlig. Uebermangansaures Kalium liefert o-Nitrobenzoësäure. Reductionsmittel verwandeln es in Toluidin, Zinn und Salzsäure liefern neben dem Toluidin auch ein Chlor-o-Toluidin; Natriumamalgam reducirt zu Azoxy- und Azotoluol. Salpetersäure bildet Dinitrotoluol, Schwefelsäure eine Sulfosäure. Brom erzeugt beim Eintropfen in auf 170° erhitztes Nitrotoluol Dibrom-o-Amidobenzoësäure. Mit Chromoxychlorid bildet es eine Doppelverbindung, welche durch Wasser wieder zerlegt wird (42, 163) und dann neben Nitrotoluol auch etwas Nitrobenzaldehyd und Nitrobenzoësäure bildet.

p-Nitrotoluol, $C_6H_4CH_3NO_2(1:3)$, entsteht in geringer Menge neben den beiden anderen Isomeren beim Nitriren von Toluol. Man stellt es am besten aus der bei der Darstellung von o-p-Dinitrotoluol erhaltenen Mutterlauge dar (173). Man destillirt dieselbe mit Wasserdampf, wobei ein Gemenge der drei Mononitrotoluole übergeht, welches neben o-Nitrotoluol zu gleichen Theilen m- und p-Nitrotoluol enthält. Man trennt letztere durch fractionirte Destillation. Rein erhält man die m-Verbindung aus nitrirtem p- oder o-Toluidin durch Elimination der Amidogruppe (121, 174). Bei 16° schmelzende Krystalle. Siedepunkt 230·5°, Spec. Gew. 1·168 bei 22°. Das Gemisch von chromsaurem Kalium und verdünnter Schwefelsäure oxydirt leicht zu m-Nitrobenzoësäure. Ein Gemisch von rothem Blutlaugensalz und Kalilauge bildet ebenfalls m-Nitrobenzoësäure. Salpetersäure verwandelt in ein Dinitrotoluol; Schwefelsäure in eine Sulfosäure. Durch Reductionsmittel liefert es m-Toluidin. Mit Brom auf 140° erwärmt bildet es Nitrobenzylbromid und Nitrobenzylidenbromid.

p-Nitrotoluol, $C_6H_4CH_3NO_2(1:4)$, bildet sich neben o-Nitrotoluol beim Nitriren von Toluol. (Siehe oben). Darstellung siehe oben. Farblose, sehr schöne Prismen (116, 117, 118). Schmp. 54° (116, 117), 52° (118). Siedep. 238°, 234° (184). Unlöslich in Wasser, dem es indessen seinen Geruch verleiht, leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroleum etc. Chlor verwandelt es bei 185—190° in p-Nitrobenzylchlorid [bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Jod (122)]. Beim Erwärmen mit Brom entstehen Nitrobenzylbromid und Nitrobenzylidenbromid. Chromsäuregemisch bildet p-Nitrobenzoësäure. Natriummethylat liefert Toluylenazoxytoluol (123), Natriumäthylat bildet mit nitrotoluolhaltigem Nitrobenzol Tolyazophenoncarbonsäure (123). Reductionsmittel verwandeln in p-Toluidin, Natriumamalgam in Azoxy- und Azoderivate. Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure nitrirt zu o-p-Dinitrotoluol. Schwefelsäure bildet eine Sulfosäure. Mit Chromoxychlorid bildet es eine Doppelverbindung, die sich mit Wasser in Chromoxydsalz und p-Nitrobenzaldehyd zersetzt (42, 163).

Phenylnitromethan, $C_6H_5CH_2NO_2$, s. Benzylverbindungen.

Dinitrotoluole, $C_4H_6(NO_2)_2$.

o-m-Dinitrotoluol, $C_6H_3CH_3(NO_2)_2[CH_3:(NO_2)_2 = 1:2:3]$, bildet sich bei 6 stündigem Erhitzen von o-m-Dinitro-p-Toluylsäure mit verdünnter Salzsäure auf 265°. Man destillirt mit Wasserdampf, presst das sich auskrystallisirende Dinitrotoluol ab und reinigt durch Umkrystallisiren aus Petroläther. Schmp. 63°. Gelbe Nadeln (aus Petroläther) (176).

(α-)o-p-Dinitrotoluol, $C_6H_3CH_3(NO_2)_2[CH_3:(NO_2)_2 1:2:4]$, gewöhnliches Dinitrotoluol (findet allein in der Technik Anwendung), entsteht, wenn man Toluol, ohne zu kühlen, in ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure einfliessen lässt und dann einige Zeit zum Sieden erhitzt. Das feste Dinitrotoluol wird von der wesentlich aus m- und p-Nitrotoluol, Dinitro-

toluolen und etwas Trinitrotoluol bestehenden Mutterlauge durch Abpressen gereinigt und dann aus Alkohol oder Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Monokline Nadeln. Schmp. 70—71° (124), 69·2° (125). Spec. Gew. (flüssig) bei $t° = 1·3208 + 0·00088 (t - 70·5°)$ (126). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, löslich in Benzol. Kalilauge löst es unter Rothfärbung auf, aus der Lösung schlagen Säuren eine braunrothe Substanz nieder. Rauchende Salpetersäure greift es selbst in der Wärme nur sehr langsam an, es bildet sich o-p-Dinitrobenzoësäure. Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure liefert Trinitrotoluol. Schwefelammonium reducirt in der Kälte zu o-Nitro-p-Toluidin, in der Hitze bildet es daneben auch p-Nitro-o-Toluidin vom Schmp. 78°. Durch Reduction mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure entsteht o-Nitro-p-Toluidin vom Schmp. 105° (161). Heftigere Reductionsmittel wie Zinn und Salzsäure liefern Toluylendiamine. Chromoxychlorid bildet keine Doppelverbindung (127).

(β-)oo-Dinitrotoluol, $C_6H_3 \cdot CH_3(NO_2)_2[CH_3:(NO_2)_2 = 1:2:6]$, bildet sich beim Nitriren von o-Nitrotoluol neben der α-Verbindung und befindet sich in der Mutterlauge der letzteren. Rein erhält man es aus Dinitro-p-Toluidin vom Schmp. 168° durch Elimination der Amidogruppe (128). Glänzende Nadeln. Schmp. 60—61°. Ziemlich löslich in Alkohol. Schwefelammonium reducirt es zu o-Nitro-o-Toluidin.

γ-Dinitrotoluol, $C_6H_3CH_3(NO_2)_2$(1:3:(4)?), bildet sich beim längeren Behandeln von m-Nitrotoluol mit möglichst starker Salpetersäure. (Spec. Gew. 1·54) (117). Feine, farblose Nadeln. Schmp. 60°. Die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff ist dieselbe wie die der α-Verbindung (2·19 Thle. in 100 Thln.).

δ-mm-Dinitrotoluol, $C_6H_3CH_3(NO_2)_2[1:3:5]$, bildet sich aus Dinitro-o-Toluidin oder mm-Dinitro-p-Toluidin durch Elimination der Amidogruppe (130, 129, 131). Zur Darstellung leitet man in das in concentrirter Salpetersäure suspendirte Dinitrotoluidin salpetrige Säure bis zur Sättigung ein und trägt das Rohprodukt in heissen absoluten Alkohol. Nadeln. Schmp. 92—93°, 90—91° (169). Schwer löslich in Wasser und Ligroïn, ziemlich löslich in kaltem Alkohol und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Chromsäure oxydirt zu Dinitrobenzoësäure. Giebt mit Benzol eine Doppelverbindung.

(ε)-p-Dinitrotoluol, $C_6H_3CH_3(NO_2)_2$(1:2:5), bildet sich neben α-Dinitrotoluol beim Eintragen von Toluol in rauchende Salpetersäure oder bei der Oxydation von Nitrotoluol mit rauchender Salpetersäure (171). Schwachgelb gefärbte, dicke, büschelförmig geordnete Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 48° (171). Alkoholisches Schwefelammonium reducirt zu o-Nitro-m-Toluidin.

Trinitrotoluole, $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$.

α-Trinitrotoluol, $[CH_3:(NO_2)_3 = 1:2:4:6]$, bildet sich bei längerem, (mehrtägigem) Kochen von Toluol oder den daraus erhaltenen Dinitrotoluolen mit concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure (133, 117). Rhombische Nadeln (135). Schmp. 82°. Wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich. Wenig löslich in Schwefelkohlenstoff (0·39 Thle. in 100 Thln.) (117). Mit Kohlenwasserstoffen, Anilin oder Dimethylanilin bildet es molekulare Verbindungen (136). Alkoholisches Schwefelammonium reducirt zu Dinitro-p-Toluidin. Mit Salpetersäure auf 180° erhitzt, bildet es symmetrisches Trinitrotoluol. Kann als Sprengmaterial benutzt werden (186).

β-Trinitrotoluol, bildet sich neben γ-Trinitrotoluol bei eintägigem Kochen von m-Nitrotoluol (136) mit Salpeterschwefelsäure. Man trennt die aus dem Rohprodukt durch Wasser ausgefällten Trinitrotoluole erst durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff und dann durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Die β-Verbindung ist in beiden leichter löslich. Blättchen oder Nadeln. Schmp. 112°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, Aceton und Benzol. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in β-Dinitrotoluidin über.

γ-Trinitrotoluol. Darstellung siehe β-Trinitrotoluol. Gelbliche, harte, diamantglänzende Krystalle. Schmp. 104°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol; leicht löslich in Aether, Aceton und Benzol. Geht beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak in β-Dinitrotoluidin über, mit Anilin erhitzt bildet es Phenyldinitrotoluidin.

Chlornitrotoluole.

p-Chlor-o-Nitrotoluol, $C_6H_3Cl(NO_2):CH_3 \cdot [CH_3:Cl:NO_2 = 1:4:2]$, bildet sich aus o-p-Dinitrotoluol durch Ersatz der Nitro-Gruppe durch Chlor (121, 187). Lange, glänzende Nadeln. Schmp. 38°, Siedep. 240° bei 718 Millim. Druck (162). In kaltem Alkohol wenig, in heissem leicht löslich. Flüchtig mit Wasserdämpfen. Chormsäuregemisch greift es selbst bei dreitägigem Kochen nicht an. Durch Reduction geht es in ein bei 22° schmelzendes und bei 237° (722 Millim. Druck) siedendes p-Chlor-o-Toluidin über (162).

p-Chlor-m-Nitrotoluol, $C_6H_3Cl(NO_2)CH_3[CH_3:Cl:NO_2 = 1:4:3]$, bildet sich neben dem p-Chlor-o-Nitrotoluol beim Nitriren von p-Chlortoluol (137) oder aus m-Nitro-p-Toluidin durch Ersatz der Amidogruppe gegen Chlor (138). Flüssigkeit. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann bei 7°. Siedep. 250—251°. Spec. Gew. 1·297 bei 22°. Durch Reduction geht es in ein bei 29—30° schmelzendes und bei 230° siedendes o-Chlortoluidin über.

o-Chlor-p-Nitrotoluol, $C_6H_3Cl(NO_2)CH_3[CH_3:Cl:NO_2: = 1:2\,4]$, bildet sich aus p-Nitrotoluol beim Erwärmen mit Antimonpentachlorid auf 100° (139, 140). Lange, spiessige Nadeln. Schmp. 65·5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Uebermangansaures Kalium oxydirt zu o-Chlor-p-Nitrobenzoësäure.

o-Chlor-m-Nitrotoluol, $C_6H_3Cl(NO_2) \cdot [CH_3:Cl:NO_2 = 1:2:5]$, bildet sich als Hauptprodukt neben o-Chlor-o-Nitrotoluol beim Nitriren von o-Chlortoluol (162, 164) und wird im reinen Zustande erhalten aus m-Nitro-o-Toluidin vom Schmp. 127—128° durch Ersatz der Amidogruppe durch Chlor (162). Nadeln (aus Aether). Schmp. 44°, Siedep. 248° (bei 711 Millim. Druck). Leicht löslich in Aether. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht das bei 83° schmelzende und 239° siedende o-Chlor-m-Toluidin.

m-Chlor-m-Nitrotoluol, $C_6H_3Cl(NO_2)CH_3[CH_3:Cl:NO_2 = 1:3:5]$, bildet sich aus symmetrischem Dinitrotoluol durch Ersatz der Nitrogruppe durch Chlor (164). Gelbe Nadeln. Schmp. 55°. Giebt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure das bei 242° siedende m-Chlor-m-Toluidin.

Nitrobenzylchloride, s. Artikel Benzylverbindungen.

α-Nitrodichlortoluol, $(CH_3:Cl:Cl:NO_2 = 1:2:3:?)$, bildet sich beim Nitriren von 1:2:3-Dichlortoluol mit rauchender Salpetersäure. Krystalle. Schmp. 51° (unrein?) (167). Durch Reduction dieses (unreinen) α-Nitrodichlortoluols erhält man ein Toluidin vom Schmp. 48—50°.

β-Nitrodichlortoluol, $(CH_3:Cl:Cl:NO_2 = 1:2:4:?)$, bildet sich beim Nitriren von 1:2:4 Dichlortoluol mit concentrirter Salpetersäure. Lange Nadeln.

Schmp. 53°. Geht durch Reduction in ein bei 87° schmelzendes Toluidin über (167).

m-Nitrobenzylidenchlorid, $C_6H_4(NO_2)CHCl_2$, bildet sich beim sorgfältigen Vermischen von Nitrobenzaldehyd (5 Thle.) und Phosphorpentachlorid (9 Thle); monokline Blättchen oder Nadeln (141, 142). Schmp. 65°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure bildet es zunächst eine unbeständige, chlorhaltige Base, dann m-Toluidin.

p-Nitrobenzylidenchlorid, $C_6H_4(NO_2)CHCl_3(1:4)$, bildet sich beim Vermischen von Nitrobenzaldehyd und Phosphorpentachlorid. Prismatische Krystalle. Schmp. 46°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Bildet beim Kochen mit alkoholischer Silberlösung Chlorsilber.

Mononitro-α-Trichlortoluol, $C_6HCl_3(NO_2)CH_3$, bildet sich beim Nitriren von α-Trichlortoluol mit rauchender Salpetersäure (144). Farblose Blättchen. Schmp. 92°, 85·5° (145, 167).

Mononitro-β-Trichlortoluol, $C_6HCl_3(NO_2)CH_3$, entsteht durch Nitriren von β-Trichlortoluol mit rauchender Salpetersäure. Lange, spröde Nadeln. Schmp. 60°. Bildet beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak ein Trichlornitrotoluidin vom Schmp. 192° (167, 245).

Nitrobenzotrichlorid, $C_6H_4(NO_2)CCl_3$, ist nicht bekannt. Durch Nitriren von Benzotrichlorid und Ausfällen des Rohprodukts mit Wasser erhält man nur m-Nitrobenzoësäure (76).

o-m-Dinitro-p-Chlortoluol, $(CH_3:NO_2:NO_2:Cl = 1:2:3:4)$, bildet sich neben o- und m-Mononitro-p-Chlortoluol beim Nitriren von p-Chlortoluol mit rauchender Salpetersäure. Gelbe Nadeln. Schmp. 76° (164).

o-o-Dinitro-p-Chlortoluol, $(CH_3:NO_2:NO_2:Cl = 1:2:6:4)$, bildet sich beim Nitriren von o-Nitro-p-Chlortoluol vom Schmp. 38° mit einem Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure (164). Lange, weisse Nadeln (aus Alkohol). Schmp. 101°.

m-m-Dinitro-p-Chlortoluol, $(CH_3:NO_2:NO_2:Cl = 1:3:5:4)$, bildet sich beim Nitriren von m-Nitro-p-Chlortoluol vom Schmp. 7° mit rauchender Salpetersäure. Lange, weisse Nadeln. Schmp. 48°. Giebt bei der Reduction ein bei 111° schmelzendes Chlortoluylendiamin.

m-m-Dinitro-o-Chlortoluol, $[CH_3:NO_2:NO_2:Cl = 1:3:5:2]$, bildet sich beim Nitriren von o-Chlortoluol mit Salpeterschwefelsäure (bei 80°). Wird gereinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Fast farblose Nadeln. Schmp. 45°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Geht beim Erwärmen mit alkoholischem Ammoniak in ein Dinitro-o-Toluidin vom Schmp. 208°, beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge in ein Dinitro-o-Kresol vom Schmp. 85° über. Das durch Reduction erhaltene Diamin schmilzt bei 73° (190).

α-Dinitrodichlortoluol, $CH_3:Cl:Cl:(NO_2)_2 = 1:2:3:?:?$, bildet sich beim Nitriren des 1:2:3-Dichlortoluols mit Salpeterschwefelsäure. Schöne Nadeln. Schmp. 121—122°. Geht durch Reduction in ein bei 137° schmelzendes Diamin (m-Diamin?) über.

β-Dinitrodichlortoluol, $CH_3:Cl:Cl:(NO_2)_2 = 1:2:4:?:?$, bildet sich beim Nitriren von 1:2:4-Dichlortoluol mit Salpeterschwefelsäure. Gedrungene, derbe Nadeln. Schmp. 101—102°. Geht durch Reduction in ein bei 110° schmelzendes o-Diamin über.

Dinitro-α-Trichlortoluol, $C_6Cl_3(NO_2)_2CH_3$, bildet sich beim Nitriren von α-Trichlortoluol mit Salpeterschwefelsäure. Man reinigt durch Umkrystallisiren

aus Alkohol (145, 167). Blättchen oder Nadeln. Schmp. 227° Schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht Trichlor-p-Toluylendiamin.

Dinitro-β-Trichlortoluol, $C_6Cl_3(NO_2)_2CH_3$, bildet sich beim Nitriren von β-Trichlornitrotoluol mit Salpeterschwefelsäure (144). Nadeln. Schmp. 141°. In Alkohol leichter löslich als die α-Verbindung. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht Trichlor-o-Toluylendiamin. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 80—100° entsteht ein Trichlornitrotoluidin vom Schmp. 191°.

Bromnitrotoluole (107).

(v)-m-Brom-o-Nitrotoluol, $C_6H_3Br(NO_2)CH_3(CH_3:Br:NO_2 = 1:3:2)$, bildet sich aus o-Nitro-m-Brom-m-Toluidin durch Elimination der Amidogruppe mit Aethylnitrit (107). Flüssigkeit.

m-Brom-o-Nitrotoluol, $(CH_3:Br:NO_2 = 1:3:6)$ (146, 147), bildet sich beim Nitriren von m-Bromtoluol mit nicht zu starker, rauchender Salpetersäure in der Kälte. Das Rohprodukt wird mit Wasser gefällt und das gefällte Oel in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht. Die Krystalle befreit man durch Fliesspapier von der Mutterlauge und krystallisirt sie aus Alkohol um. Rhombische Krystalle. Schmp. 55°, Siedep. 267°. Bildet durch Reduction mit Zinn und Salzsäure m-Brom-o-Toluidin vom Schmp. 57·5°.

p-Brom-o-Nitrotoluol, $(CH_3:Br:NO_2 = 1:4:2)$, bildet sich neben p-Brom-m-Nitrotoluol bei der Behandlung von p-Bromtoluol mit concentrirter Salpetersäure (146). Das Rohprodukt bringt man in der Kältemischung zum Erstarren, presst die Krystallmasse mit Fliesspapier ab und krystallisirt aus Alkohol um. Das isomere p-Brom-m-Nitrotoluol befindet sich z. Thl. im Fliesspapier, z. Thl. in den Mutterlaugen. Vom Brom-m Nitrotoluol trennt man es durch Erwärmen des Gemisches mit Piperidin, wobei die m-Verbindung in das Nitrotolylpiperidin übergeht. Man bringt es durch Schütteln mit starker Salzsäure in Lösung und erhält im Rückstande die o-Verbindung als Krystallkuchen (182). Ferner bildet es sich im reinen Zustande bei der Zersetzung des schwefelsauren o-Nitro-diazo-p-Toluols mit Bromwasserstoffsäure, also α aus dem o-Nitro-p-Toluidin durch Ersatz der Amidogruppe durch Br (48). Feine, gelbliche Nadeln. Prismen. Schmp. 45°, 47° (182). Siedep. 256·5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff.

o-Brom-m-Nitrotoluol, $(CH_3Br:NO_2 = (1:2:5)$, bildet sich aus m-Nitro-o-Toluidin durch Ersatz der Amidogruppe durch Brom (107); oder neben p-Brom-m-Nitrotoluol durch Erwärmen von m-Nitrotoluol mit Brom bei Gegenwart von etwas Eisenbromür auf 70° (149). Nadeln. Schmp. 76·3° (107), 78° (149). Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Mit verdünnter Salpetersäure auf 130° erwärmt, wird es zu o-Brom-m-Nitrobenzoësäure oxydirt.

Symmetrisches m-Brom-m-Nitrotoluol, $(CH_3:Br:NO_2 = 1:3:5)$, bildet sich aus Bromnitro-o- (oder p-) Toluidin durch Elimination der Amidogruppe (150). Prismen. Schmp. 86° (150), 82° (151), Siedep. 269—270°.

p-Brom-m-Nitrotoluol, $(CH_3:Br:NO_2 = 1:4:3)$, bildet sich neben p-Brom-o-Nitrotoluol (s. dort) beim Nitriren von p-Bromtoluol (107) oder aus nitrirtem p-Toluidin durch Ersatz der Amidogruppe durch Brom (152). Feine, gelbliche Nadeln. Schmp. 32° (107), 33·5° (152), Siedep. 255-256°, spec. Gew. 1·631 bei 18°.

o-Brom-p-Nitrotoluol, ($CH_3:Br:NO_2 = 1:2:4$), bildet sich aus dem Bromnitro-m-Toluidin durch Elimination der Amidogruppe (107) oder durch Erwärmen von p-Nitrotoluol mit Brom und etwas Eisenbromür auf 70° (149). Nadeln. Schmp. 74—75° (107), 77·5° (149). Leicht löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff. Mit verdünnter Salpetersäure auf 120° erhitzt, wird es zu o-Brom-p-Nitrobenzoësäure oxydirt.

Nitrobenzylbromide, s. Artikel Benzoylverbindungen.

Dibromnitrotoluole, $C_7H_5Br_2(NO_2)$ (107, 153).

1. o-m-Dibrom-Nitrotoluol, $CH_3:Br_2:NO_2 = 1:2:3:(4?:6?)$, bildet sich durch Nitriren von (v)-o-Dibromtoluol (107, 153). Nadeln. Schmp. 56·5 bis 57·5°. Ziemlich wenig löslich in Alkohol.

2. o-m-Dibrom-m-Nitrotoluol, $CH_3:Br_2:NO_2 = 1:2:3:5$, bildet sich aus Bromnitro-o-Toluidin vom Schmp. 180—181° (107a) durch Ersatz der Amidogruppe durch Brom. Schmp. 105·4° (107a). Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht o-m-Dibrom-m-Toluidin vom Schmp. 86·4°.

3. o-p-Dibrom-o-Nitrotoluol, $CH_3:Br_2:NO_2 = 1:2:4:(6?)$, bildet sich beim Nitriren von o-p-Dibromtoluol mit rauchender Salpetersäure in der Kälte (107). Schmp. 80—81°.

4. o-m-Dibrom-m-Nitrotoluol, $CH_3:Br_2:NO_2 = 1:2:5:3$, bildet sich aus m-Brom-m-Nitro-o-Toluidin durch Ersatz der Amidogruppe gegen Brom (107). Schmp. 70°.

5. o-m-Dibrom-p-Nitrotoluol, $CH_3:Br_2:NO_2 = 1:2:5:4$, bildet sich beim Nitriren von p-Dibromtoluol (107) oder aus o-Brom-p-Nitro-m-Toluidin durch Ersatz der Amidogruppe gegen Brom (107a) oder beim Nitriren von Dibrom-p-cymol mit Salpeterschwefelsäure (170). Schöne Nadeln. Schmp. 87 bis 89°. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bildet sich das entsprechende Dibromtoluidin vom Schmp. 85°.

6. oo-Dibrom-p-Nitrotoluol, $CH_3:Br_2:NO_2 = 1:2:6:4$, bildet sich durch Nitriren von o-o-Dibromtoluol oder aus p-Nitrotoluol durch Behandeln mit Brom bei Gegenwart von Eisenbromür (149). Nadeln. Schmp. 57—58° (107, 149). Leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff.

7. mp-Dibrom-m-Nitrotoluol, $CH_3:Br_2:NO_2 = 1:3:4:5$, bildet sich aus dem entsprechenden Bromnitro-p-Toluidin durch Ersatz der Amidogruppe gegen Brom (107). Blättchen. Schmp. 62—63·5°.

8. m-p-Dibrom-o-Nitrotoluol, $CH_3:Br_2:NO_2 = 1:3:4:6$, bildet sich beim Nitriren von m-p-Dibromtoluol (153). Nadeln. Schmp. 86·5° (153, 107). Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht ein bei 97—98° schmelzendes Dibromtoluidin. Durch Ersatz der Nitrogruppe gegen Brom bildet sich Tribromtoluol (1:2:4:5).

m-Nitrobenzylidenbromid, $C_6H_4(NO_2)CHBr_2$, bildet sich beim Erwärmen von m-Nitrotoluol mit 2 Mol. Brom im Rohr auf 130° (139). Man reinigt durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Mikroskopische Nadeln. Schmp. 101 bis 102°. Chromsäure oxydirt zu m-Nitrobenzoësäure.

p-Nitrobenzylidenbromid, $C_6H_4(NO_2)CHBr_2$, bildet sich beim Erwärmen von m-Nitrotoluol mit 2 Mol. Brom im Rohr auf 130° (139). Feine Nadeln oder Blättchen. Schmp. 82—82·5°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Chromsäure oxydirt zu p-Nitrobenzoësäure. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht p-Rosanilin.

Phenyldibromnitromethan, $C_6H_5CH_2Br$, entsteht beim Behandeln des

Natriumsalzes des Nitrobenzalphtalids mit Bromwasser. Stechend riechendes Oel. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht Benzoësäure (155).

Tribromnitrotoluole, $C_7H_4Br_3(NO_2)$.

o-o-p-Tribrom-m-Nitrotoluol, $CH_3:Br_3:NO_2 = 1:2:4:6:3$, bildet sich beim Nitriren von symmetrischem Tribromtoluol (153). Blättrige Krystalle. Schmp. 215°. Schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol.

o-o-m-Tribrom-p-Nitrotoluol, $CH_3:Br_3:NO_2 = 1:2:5:6:4$, bildet sich aus dem entsprechenden Dibromnitro-m-Toluidin vom Schmp. 124° durch Ersatz der Amidogruppe gegen Brom (107). Schmp. 106–107°.

p-Nitrobenzotribromid, $C_6H_4(NO_2)CBr_3$. Beim Erhitzen von p-Nitrotoluol mit 3 Mol. Brom im Rohr auf 150° und zuletzt auf 190° (156) bildet sich nicht das Tribromderivat, sondern dasselbe geht wegen seiner Unbeständigkeit gleich weiter über in Nitrobenzoësäure und Bromnitrobenzoësäure, $[CH_3:(NO_2)_2:Br = 1:4:6:3]$ (179).

m-Brom-o-p-Dinitrotoluol, $C_6H_2Br(NO_2)_2CH_3$, bildet sich beim Nitriren von m-Bromtoluol mit möglichst starker Salpetersäure (1·54) (147). Gelbliche, prismatische Krystalle. Schmp. 103·5°. Durch Reduction geht es über in ein bei 107° schmelzendes m-Bromtoluylendiamin.

mm-Dibrom-Dinitrotoluole, $C_6HBr_2(NO_2)_2$. Beim Auflösen von mm-Dibromtoluol in rauchender Salpetersäure bilden sich 2 isomere Dibromdinitrotoluole (107), von denen das in Alkohol leichter lösliche bei 105°, das andere bei 158° schmilzt.

oo-Dibrom-Dinitrotoluol, $C_6HBr_2(NO_2)_2$, bildet sich beim Nitriren von o-o-Dibromtoluol mit concentrirter Salpetersäure (vom spec. Gew. 1·52). Farblose Nadeln oder Prismen. Schmp. 162°.

o-m-Dibrom-o-p-Dinitrotoluol, $(CH_3:Br_2:NO_2 = 1:2:5:4:6)$, bildet sich beim Nitriren von o-m-Dibrom-p-Cymol mit Salpeterschwefelsäure. Fest. Schmp. 42° (170).

m-Brom-o-op-Trinitrotoluol, $CH_3:Br:(NO_2)_3 = 1:3:2:4:6$ (178), bildet sich beim Kochen von 1 Thl. m-Brom-o-p-Dinitrotoluol mit 2 Thln. Salpeterschwefelsäure in einer verschlossenen Flasche. Man reinigt durch Giessen in kaltes Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol. Schmp. 143°. Kleine, weisse Nadeln. In kaltem Alkohol fast nicht, in kochendem nur wenig löslich. Gegen Natronlauge und starke Säuren unveränderlich. Alkohol, Ammoniak verwandelt in der Kälte in Trinitrotoluidin vom Schmp. 136°.

Tribromdinitrotoluol, $C_6Br_3(NO_2)_2CH_3$, $[CH_3:Br_3:(NO_2)_2 = 1:2:4:6:3:5]$, bildet sich beim Behandeln von symmetrischem Tribromtoluol mit rauchender Salpetersäure (107). Prismen oder quadratische Blättchen. Schmp. 217–220°.

Dibromtrinitrotoluol, $C_6Br_2(NO_2)_3CH_3$ $[CH_3:Br_2:(NO_2)_3 = 1:3:5:2:4:6]$, bildet sich beim Kochen des symmetrischen Dibromtoluols mit der 20fachen Gewichtsmenge Salpeterschwefelsäure. Lange, gelbgefärbte Prismen. Schmp 229 bis 230° (168).

Mononitrochlor-p-Bromtoluol vom Schmp. 61° (Nadeln) bildet sich beim Nitriren eines Gemisches von o- und m-Chlor-p-Bromtoluol (189).

Mononitrochlor-o-Bromtoluol vom Schmp. 68° (Nadeln, mit dem vorigen nicht identisch) bildet sich beim Nitriren eines Gemisches von o- und p-Chlor-o-Bromtoluol (189).

Mononitrochlor-p-Bromtoluol vom Schmp. 106° (glänzende Blättchen aus Alkohol) bildet sich beim Nitriren des bei 87° schmelzenden Dichlor-p-Bromtoluols (189).

Mononitro-trichlor-pBromtoluol vom Schmp. 162° (Nadeln) bildet sich beim Nitriren des bei 55—60° schmelzenden Trichlor-p-bromtoluols (189).

Jodnitrotoluole.

Monojodnitrotoluole, $C_6H_3J(NO_2)CH_3$.

o-Jodnitrotoluol bildet sich beim Nitriren von o-Jodtoluol mit rauchender Salpetersäure. Das Rohprodukt wird mit Wasser gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt (152). Mikroskopische Nadeln. Schmp. 103·5°. Ziemlich löslich in kochendem Alkohol.

m-Jodnitrotoluol bildet sich beim Nitriren von m-Jodtoluol. Kleine Nadeln. Schmp. 108·5° (152).

p-Jod-o-Nitrotoluol, $CH_3:J:NO_2 = 1:4:2$, bildet sich bei der Zersetzung des schwefelsauren o-Nitro-Diazo-p-Toluols durch wässerige Jodwasserstoffsäure, also aus dem o-Nitro-p-Toluidin durch Ersatz der Amidogruppe gegen Jod (148). Krystallinische Substanz. Schmp. 60·5—61°. Siedet unter Zersetzung bei 286°. Sublimirt schon über 100° in feinen Nädelchen. Wenig mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff.

p-Jod-m-Nitrotoluol, $CH_3:J:NO_2 = 1:4:3$, bildet sich aus m-Nitro-p-Toluidin, indem man dessen schwefelsaure Diazoverbindung mit verdünnter Jodwasserstoffsäure zersetzt. Gelbe, flache Nadeln. Schmp. 55·5°. Leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in kochendem Alkohol; sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff.

Nitrobenzyljodide, s. Artikel Benzylverbindungen.

p-Joddinitrotoluol, $C_6H_2J(NO_2)_2CH_3$, bildet sich neben andern Nitroverbindungen beim Nitriren von p-Jodttoluol. Farblose Krystalle. Schmp. 137·5° (135).

Bromjodnitrotoluole, $C_6H_2BrJ(NO_2)CH_3$.

m-Brom-o-Jodnitrotoluol bildet sich beim Nitriren von m-Brom-o-Jodtoluol (158). Prismen. Schmp. 86°. Leicht löslich in Alkohol.

m-Brom-p-Jodnitrotoluol bildet sich beim Nitriren von m-Brom-p-Jodtoluol (158). Nadeln. Schmp. 118°. Löslich in Alkohol.

m-m-Dibrom-p-Jod-o-Nitrotoluol, $CH_3:Br_2:J:NO_2 = 1:3:5:4:2$, bildet sich beim Nitriren des entsprechenden Dibromjodtoluols (159). Grosse, flache Nadeln (aus Essigsäure), Schmp. 69°. Mit Wasserdampf flüchtig. Zinn und Salzsäure reduciren es zu Dibromjod-o-Toluidin.

m-m-Dibrom-o-p-Jod-o-Nitrotoluol, ($CH_3:Br_2:J_2:NO_2 = 1:3:5:4:6:2$), bildet sich beim Nitriren von Dibromdijodtoluol mit rauchender Salpetersäure (159). Tafeln (aus Alkohol), Schmp. 129°. Zinn und Salzsäure reduciren es zu Dibromdijod-o-Toluidin.

Antimon-, Arsen-, Phosphor-, Silicium- und Metallderivate des Toluols.*)

Arsenderivate des Toluols.

1. Benzylverbindungen (Nachtrag zum Artikel Benzylverbindungen) (10).

Benzylarsenchlorür, $C_6H_5CH_2 \cdot AsCl_2$, bildet sich bei 10—12stündigem

*) 1) MICHAELIS u. PANECK, Ann. 212, pag. 203. 2) MICHAELIS u. LANGE, Ber 8, pag. 502 u. 1313. 3) MICHAELIS u. PANECK, Ber. 14, pag. 405. 4) CZIMATIS, Ber. 15, pag. 2014.

Erhitzen von Tribenzylarsin mit dem Dreifachen der theoretisch berechneten Menge Arsenchlorür im Rohr auf 160—180°. Nach dem Filtriren des Rohproduktes wird im Vacuum fractionirt (10). Oelige Flüssigkeit. Siedep. 175° bei 50 Millim. Druck. Erstarrt nicht in der Kälte. Zeichnet sich durch leichte Zersetzbarkeit aus. Oxydirt sich an der Luft leicht zu Benzylchlorid und Arsenoxychlorid. Wasser und Alkalien zersetzen zu Benzaldehyd oder Benzoësäure. Halogene spalten ebenfalls die Verbindung. Bewirkt auf der Haut schmerzhafte Blasenbildung.

Dibenzylarsinsäure, $(C_7H_7)_2AsO(OH)$, bildet sich durch Einwirkung des Wassers auf Dibenzylarsintrichlorid. Die Darstellung aus dem sich bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Arsenchlorür und Benzylchlorid bildenden Rohprodukt siehe bei Tribenzylarsin und Tribenzylarsinoxyd (10). Weisse, perlmutterglänzende Blättchen aus Alkohol. Schmp. 210°. Zerfällt, höher erhitzt, in Benzaldehyd und Dibenzyl nach der Gleichung:



$$2(C_7H_7)_2AsOOH = As_2 + 2H_2O + 2C_6H_5COH + (C_7H_7)_2.$$

An der Luft beständig. Leicht löslich in heissem Alkohol, löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in Aether, Benzol und Aceton. Einbasische Säure. Bildet mit den Halogenwasserstoffsäuren und der Salpetersäure salzartige, aber wenig beständige Verbindungen. Concentrirte Salzsäure zersetzt sie völlig zu Benzylchlorid, Toluol und Arsenchlorür. Gegen Salpetersäure ist sie sehr beständig, so bleibt sie unverändert beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, mässig concentrirte Salpetersäure vom spec. Gew. 1·3 führt beim Kochen in das Nitrat über, rauchende Salpetersäure in Benzoësäure und Arsensäure. Auch gegen Reductionsmittel ziemlich beständig. Durch Reduction mit Zinn und alkoholischer Salzsäure entsteht ein weisser, flockiger, leicht veränderlicher Niederschlag, der wahrscheinlich Phenylkakodyl, $(C_7H_7)_4As_2$, ist.

Salze der Alkalimetalle und alkalischen Erden sind sowohl in Wasser als in Alkohol leicht löslich. Alkalisalze sehr zerfliesslich.

Bariumsalz, $Ba(\bar{A})_2 + 8aq$. Grosse, weisse, tafelförmige Krystalle (aus Alkohol).

Calciumsalz, $Ca(\bar{A})_2 + 6H_2O$. Blättrige Krystalle (Alkohol).

Silbersalz, $(C_6H_5CH_2)_2AsO\cdot OAg$, amorpher, weisser Niederschlag; unlöslich in Wasser und Alkohol, etwas löslich in Ammoniak, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure.

Hydrochlorid, $[(C_7H_7)_2]As(OH)_2Cl$, scheidet sich aus der heissen Lösung der Dibenzylarsinsäure in Salzsäure beim Erkalten ab. Feine, weisse Nadeln. Schmp. 128°. Wenig beständig; regenerirt mit Wasser die Arsinsäure.

Hydrobromid, $(C_7H_7)_2As(OH)_2Br$. Prismatische Krystalle; bildet an der Luft sofort Benzylbromid. Hydrojodid nicht zu erhalten.

Nitrat, $(C_7H_7)_2As(OH)_2NO_3$, scheidet sich aus einer heissen concentrirten Lösung von Dibenzylarsinsäure in Salpetersäure vom spec. Gew. 1·2 in feinen Nadeln ab. Schmp. 128 bis 129°. Etwas beständiger als die Halogenverbindungen. Durch Wasser ebenfalls in Dibenzylarsinsäure zersetzt.

---

5) CZIMATIS, Jahresber. 1883, pag. 1307. 6) DÖRKEN, Ber. 21, pag. 1511. 7) MICHAELIS u. GLEICHMANN, Ber. 15, pag. 1961. 8) MICHAELIS, Ber. 19, pag. 1012. 9) MICHAELIS u. CZIMATIS, Ber. 15, pag. 2019. 10) MICHAELIS u. PAETOW, Ann. 233, pag. 60—92. 11) LA COSTE u. MICHAELIS, Ann. 201, pag. 246. 12) LA COSTE, Ann. 208, pag. 18. 13) MICHAELIS u. BECKER, Ber. 15, pag. 185. 14) POLLS, Ber. 18, pag. 1542. 15) POLLS, Ber. 19, pag. 1019 u. 1023. 16) LADENBURG, Ann. 173, pag. 162. 17) MICHAELIS u. MARQUARDT, Ann. 251, pag. 331, 18) MICHAELIS u. GENZKEN, Ann. 242, pag. 180, 185 u. 171. 19) OTTO u. DREHER, Ann. 154, pag. 171. 20) OTTO, Journ. pr. Chem. (2) 29. pag. 137. 21) OTTO, Journ. pr. Chem. (2) 1, pag. 184. 22) POLIS, Ber. 20, pag. 721; 21, pag. 3424. 23) MICHAELIS u. GENZKEN, Ann. 242, pag. 164—188. 24) MICHAELIS u. ROTHE, Ber. 25, pag. 1748.

Verbindung, $(C_7H_7)_2As(OH)_2SH$, bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkalische Lösung der Dibenzylarsinsäure; scheidet sich aus der Lösung durch Zusatz von Salzsäure ab. Flockiges Pulver. Löslich in Benzol, Eisessig und Alkohol. Schmp. 197 bis 199°.

Dibenzylarsinchlorid, $(C_7H_7)_2AsCl_3$, bildet sich neben Tribenzylarsin und Tribenzylarsinchlorid bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Arsenchlorür und Benzylchlorid oder durch Erhitzen von Tribenzylarsin mit überschüssigem Benzylchlorid. Verwandelt sich durch Aether in das obige Oxychlorid, $C_7H_7As(OH)_2Cl$, durch Wasser in Dibenzylarsinsäure.

Tribenzylarsin, $(C_7H_7)_3As$, bildet sich neben seinem Chlorid und neben Dibenzylarsintrichlorid bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Arsenchlorür und Benzylchlorid (10) (Zusatz von Essigester begünstigt die Reaction). Zur Darstellung werden 100 Grm. Benzylchlorid und 72 Grm. Arsenchlorür in ½ Liter absoluten Aether gelöst und 50 Grm. fein zerschnittenes Natrium und 5 Cbcm. reiner Essigester hinzugefügt. Man verbindet mit einem Rückflusskühler, sorgt bei eintretender Reaction durch Kühlung für nicht zu heftiges Kochen des Aethers und fügt nach einigen Stunden nochmals einige Cbcm. Essigester hinzu. Nach völliger Beendigung der Reaction (1 Tag) filtrirt man, kocht den Rückstand mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit Alkohol. Tribenzylarsin und ein Theil des Dibenzylarsentrichlorids (aus Oxychlorid) bleibt im Rückstande, während der andere Theil des Dibenzylarsentrichlorids und das Tribenzylarsendichlorid (beide als Oxychloride) in Lösung gehen. Nach dem Waschen mit Alkohol wird das Tribenzylarsin durch Kochen mit Alkohol unter Zusatz von etwas alkoholischem Ammoniak vom Dibenzylarsenoxychlorid getrennt, indem das letztere beim Erkalten als dibenzylarsinsaures Ammoniak in Lösung bleibt, während sich das Tribenzylarsin wieder abscheidet

Schöne, lange, monokline Nadeln. Schmp. 104°. Destillirt nicht unzersetzt. Leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Als Arsin der Fettreihe addirt es leicht Cl, Br und Jod und bildet damit leicht zersetzliche Verbindungen, welche durch Wasser in die Oxyhaloïdverbindungen, beim Behandeln mit Alkalien in das Tribenzylarsinoxyd übergehen. Durch Schwefelwasserstoff oder Kochen mit Schwefel in essigsaurer Lösung bildet sich das Sulfid. Concentrirte Salzsäure wirkt nicht ein. Verdünnte Salpetersäure führt es beim Kochen in Benzoësäure über. Durch Kochen mit Aether bildet sich etwas Benzaldehyd und Benzoësäure.

Tribenzylarsin-Quecksilberchlorid, $(C_7H_7)_3As + HgCl_2$, scheidet sich aus der ätherischen Lösung der Componenten als krystallinischer Niederschlag ab. Aus Alkohol umkrystallisirt; feine, weisse Nadeln. Schmp. 159°.

Tribenzylarsinchlorid, $(C_7H_7)_3AsCl_2$, bildet sich neben Tribenzylarsin und Dibenzylarsentrichlorid bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Arsenchlorür und Benzylchlorid. Geht durch Alkohol in das Oxychlorid, durch Alkalien in das Arsinoxyd über.

Tribenzylarsinjodid, $(C_7H_7)_3AsJ_2$, scheidet sich als flockiger Niederschlag beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von Tribenzylarsinchlorid mit Jodwasserstoffsäure ab. Schmp. 95°. Hellroth. Geht beim Umkrystallisiren aus Alkohol in das Oxyjodid über.

Tribenzylarsinoxyd, $(C_7H_7)_3AsO$, bildet sich aus dem Tribenzylarsinchlorid oder -oxychlorid durch Behandlung mit Alkalien. Darstellung: Die

alkoholische Lösung von Dibenzylarsinoxychlorid und Tribenzylarsinoxychlorid (s. Darstellung von Tribenzylarsin) wird zur Trockne verdampft, der Rückstand durch Behandlung mit Aether von den Harzen befreit und durch Kochen mit verdünnter Natronlauge in dibenzylarsinsaures Natrium und Tribenzylarsinoxyd übergeführt. Letzteres scheidet sich aus der kalten alkalischen Lösung, in der es sehr schwer löslich ist, fast völlig ab; aus ersterem gewinnt man beim Filtriren und Versetzen mit Salzsäure die Dibenzylarsinsäure. Prismen (aus Alkohol). Schmp. 219—220°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, Aether und Benzol. Bildet mit den Halogenwasserstoffsäuren und Salpetersäure charakteristische, salzartige, in Wasser unlösliche Verbindungen, die gegen Wasser beständig sind, sich leicht in Alkohol lösen und, mit Alkali erwärmt, das Oxyd regeneriren. Gegen Reductionsmittel sehr beständig. Phosphorige Säure verändert nicht, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bildet sich Tetrabenzylarsoniumjodid; Zink und Essigsäure (salzsäurehaltige) reduciren zu Tribenzylarsin.

Tribenzylarsinoxychlorid, $(C_7H_7)_3As(OH)Cl_2$. Mikroskopische Krystalle. Schmp. 162 bis 163°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ganz unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser.

Tribenzylarsinoxybromid, $(C_7H_7)_3As(OH)Br$. Grosse, weisse, tafelförmige Krystalle. Schmp. 128—129°.

Tribenzylarsinoxyjodid, $(C_7H_7)_3As(OH)J$, bildet sich beim Kochen des Tribenzylarsinjodids mit Alkohol oder aus dem Tribenzylarsin durch Zusatz einer ätherischen Lösung von Jod. Tafeln. Schmp. 78°. Verliert leicht Jodwasserstoffsäure (beim Liegen an der Luft oder Umkrystallisiren).

Tribenzylarsinoxynitrat, $(C_7H_7)_3As(OH)NO_3$. Feine Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 170°.

Tribenzylarsinsulfid, $(C_7H_7)_3AsS$, bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Tribenzylarsinoxyd oder durch längeres Erhitzen des Arsins mit Schwefel in einer Lösung von Eisessig. Prismatische Krystalle. Schmp. 212—214°. Unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton, schwer löslich in heissem Chloroform und Eisessig.

Verbindungen des Tribenzylarsins mit Alkalijodiden. Alkyljodide lösen das Tribenzylarsin leicht auf, vereinigen sich aber erst mit demselben beim Erwärmen im Rohr auf 100°. Man behandelt mit Aether und krystallisirt aus Wasser um. Lösen sich leicht in Alkohol und heissem Wasser. Färben sich an der Luft gelblich; schmelzen intensiv bitter. Das Jod wird durch Silbernitrat als Jodsilber ausgefällt.

Tribenzylmethylarsoniumjodid, $(C_7H_7)_3AsCH_3J$. Nadeln. Schmp. 143°. Durch Behandeln mit Ag_2O erhält man das Hydroxyd als eine starke Base, die durch Kochen mit Kalilauge Toluol und daneben wahrscheinlich Dibenzylmethylarsinoxyd bildet.

Tribenzyläthylarsoniumjodid, $(C_7H_7)_3As \cdot C_2H_5 \cdot J$. Weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 148°.

Tribenzylpropylarsoniumjodid, $(C_7H_7)_3AsC_3H_7J$. Die Vereinigung der Componenten erfolgt bei dieser Verbindung schon schwieriger und unter Bildung vieler harzartiger Nebenprodukte. Tafelförmige, scheinbar monokline Krystalle. Schmp. 145—146°.

Tribenzylisopropylarsoniumjodid, $(C_7H_7)_3AsCH(CH_3)_2J$. Grobe, flache Krystalle (aus Alkohol). Schmp. 143°.

Tribenzylamylarsoniumjodid, $(C_7H_7)_3AsC_5H_{11}J$. Langprismatische Krystalle. Schmp. 146°.

Tribenzylmethylarsoniumchlorid, $(C_7H_7)_3AsCH_3Cl$, bildet sich aus

Tribenzyläthylarsoniumhydroxyd durch Neutralisation mit Salzsäure. Nadeln. Schmp. 201°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Tetrabenzylarsoniumverbindungen.

Tetrabenzylarsoniumchlorid, $(C_7H_7)_4AsCl + H_2O$, bildet sich beim Kochen von Tribenzylarsin und Benzylchlorid, besser beim dreistündigen Erhitzen beider im Rohr auf 170°. Kleine, trikline Krystalle. Schmp. 160°. Leichtlöslich in heissem Wasser nnd Alkohol, unlöslich in salzsäurehaltigem Wasser. Die wässrige Lösung giebt Niederschläge mit Salpetersäure, Kaliumdichromat, Kaliumsulfocyanat, Pikrinsäure, Jod und Bromkalium. Bildet mit Platinchlorid die Doppelverbindung $[(C_7H_7)_4AsCl]_2PtCl_4$.

Tetrabenzylarsoniumbromid, $(C_7H_7)_4AsBr + H_2O$, bildet sich aus dem Chlorid durch Umsetzung mit Bromkalium oder dem Hydroxyd durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure. Weisse Nadeln. Schmp. 173°.

Tetrabenzylarsoniumjodid, $(C_7H_7)_4AsJ$, bildet sich aus der Lösung des Chlorids durch Zusatz von Jodkalium oder durch Kochen von Tribenzylarsinoxyd mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Nadeln. Schmp. 168°. Leicht löslich in Alkohol. Schwer löslich in heissem Wasser.

Tetrabenzylarsoniumperjodid, $(C_7H_7)_4AsJ_3$, bildet sich beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Jodids mit einer alkoholischen Jodlösung. Rothe, glänzende Blättchen. Schmp. 149—150°.

Tetrabenzylarsoniumhydroxyd, $(C_7H_7)_4AsOH$, bildet sich aus dem Jodid beim Kochen mit frisch gefälltem Silberoxyd. Alkalischer Syrup. Bildet beim Erhitzen mit Alkalien neben Toluol Tribenzylarsinoxyd.

2. Tolylverbindungen (11, 12).

o-Tolylarsenchlorür, $C_7H_7AsCl_2$, bildet sich beim längeren Kochen von o-Quecksilberditolyl vom Schmp. 107° mit einem bedeutenden Ueberschuss an Arsenchlorür. Gereinigt durch Fraktioniren. Farblose Flüssigkeit. Siedep. 264°. Siedet im Cl_2-Strom unzersetzt. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Eigenschaften etc. s. p-Verbindung.

p-Tolylarsenchlorür, $C_7H_7AsCl_2$, bildet sich beim längeren Kochen von p-Quecksilberditolyl vom Schmp. 235° mit einem Ueberschusse an Arsenchlorür. Farblose Tafeln. Schmp. 31°. Siedet unzersetzt bei 267°. Beide Tolylarsenchlorüre besitzen einen in der Kälte einen schwachen, in der Hitze einen heftig reizenden, nicht unangenehmen, aromatischen Geruch. Rauchen nicht an der Luft, unlöslich in Wasser, das sie nicht verändert; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Bilden mit Chlor leicht Additionsprodukte. Brom spaltet sie in Dibromtoluole.

Tolylarsentetrachloride, $C_7H_7AsCl_4$, entstehen durch Einwirkung trockenen Chlors. o-Verbindung honiggelbe, dicke Flüssigkeit. p-Verbindung, halbflüssig krystallinisch, die leicht erstarrt. Beide Chloride spalten sich beim Erhitzen unter Rückbildung von $AsCl_3$; verwandeln sich mit Wasser in die Tolylarsinsäuren.

Tolylarsenoxyde, C_7H_7AsO. Sie bilden sich durch Kochen der Tolylarsenchlorüre mit einer concentrirten Sodalösung. Die erhaltene harzartige Masse wird nach dem Auskochen mit Wasser in Alkohol gelöst und der beim Verdunsten des Alkohols entstehende Rückstand mit Aether ausgewaschen. Sie lösen sich nur schwer in ätzenden Alkalien, durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure entstehen die Chloride. Die o-Verbindung schmilzt bei 145—146°; die

p-Verbindung bei 156°. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entstehen neben Arsensäure Tritolylarsine, von denen die p-Verbindung bei 145° schmilzt (11, 12), während die o-Verbindung eine harzartige, schmierige Masse bildet.

Die Tolylarsenoxychloride, $C_7H_7AsOCl_2$, bilden sich aus den beiden Tolylarsenoxyden durch Absorption von Chlor. Feste Massen.

Die Tolylarsenoxybromide bilden sich ebenso.

Tolylarsinsäuren, $C_7H_7AsO(OH)_2$. Die beiden isomeren Säuren (o- u. p-) entstehen aus den Tetra- oder Oxychloriden durch Zersetzen mit Wasser. Leicht löslich in Wasser und Alkohol; fast unlöslich in Aether. Geben sehr leicht lösliche Alkalisalze.

o-Verbindung. Feine, verfilzte Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 152°. Schmp. 159—160°. Geht beim längeren Schmelzen unter Wasserverlust in das Anhydrid, ($C_7H_7AsO_2$), über.

Calciumsalz, leichter löslich in kaltem, als in heissem Wasser. Silbersalz. Amorpher Niederschlag; unlöslich in Wasser und Alkohol. Saures Bariumsalz. Krystallinische Krusten; in kaltem Wasser etwas leichter löslich als in heissem.

p-Verbindung, farblose, lange, dünne Nadeln (aus Wasser). Schmilzt nicht. Bei 300° tritt unter Abscheidung von Kohle und Arsen völlige Zersetzung ein. Geht beim längeren Erhitzen auf 105—110° in das Anhydrid über.

Kaliumsalz. Gummiartige Masse. Saures Bariumsalz. Feine, verfilzte Nadeln. Saures Calciumsalz. Feine, perlmutterglänzende Blättchen. Schwer löslich in Wasser. Kupfersalz, $\bar{A}Cu$: blaugrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag; leicht löslich in Säuren. Bleisalz. Weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag; wird beim Kochen mit Alkohol krystallinisch.

p-Ditolylarsenchlorid, $(C_7H_7)_2AsCl$ (72), bildet sich neben Tritolylarsin bei längerem Kochen von Quecksilberditolyl mit 3—4 Thln. Tolylarsenchlorür am Rückflusskühler. Man reinigt durch Fractioniren. Die Fraction von 340—345° ist wesentlich Ditolylarsenchlorid. Oder man gewinnt es, da es sich durch wiederholtes Destilliren in Monotolylarsenchlorür und Tritolylarsin spaltet, aus den niedriger siedenden Antheilen, indem man sie mit Sodalösung kocht, welche das Monotolylarsenchlorür in das Oxyd überführt und die Di-Verbindung unverändert lässt. Das sich abscheidende Harz wird in Alkohol gelöst, filtrirt, zur Trockne gedampft und das Ditolylarsenchlorid durch wenig Aether in Lösung gebracht. Schwach gelbliches Oel. Siedep. 340—345°. Erstarrt nicht im Kältegemisch. Zersetzt sich bei längerem Destilliren in Tritolylarsin und Tolylarsenchlorür. Wird von Sodalösung nicht verändert, durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in das Oxyd übergeführt.

p-Tolylarsenoxyd, $(C_7H_7)_4As_2O$, bildet sich beim Kochen des Ditolylarsenchlorids mit alkoholischer Kalilauge. Die Lösung wird nach Einleiten von Kohlensäure und Abfiltriren des kohlensauren Kaliums zur Trockne verdampft und aus Aether umkrystallisirt. Farblose, seideglänzende Nadeln. Schmp. 98°. Verwandelt sich bei stärkerem Erhitzen in Tritolylarsin.

p-Ditolylarsenchlorid, $(C_7H_7)_2AsCl_3$, bildet sich aus Ditolylarsenchlorür durch Absorption von trockenem Chlor. Gelbliche, pulverige Masse.

p-Ditolylarsinsäure, $(C_7H_7)_2AsO(OH)$, bildet sich aus dem Ditolylarsenchlorid durch Zusatz von Wasser. Weisse, krystallinische Masse. Schmp. 167°. Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure. Wird durch Permanganat zu Dibenzarsinsäure $(C_6H_4CO_2H)_2AsOOH$ übergeführt. Alkalisalze leicht in Wasser und Alkohol löslich. Salze der Erdalkalien in Wasser löslich. Silbersalz. Weisser Niederschlag.

p-Tritolylarsin, $(C_7H_7)_3As$, bildet sich beim Erhitzen von Tolylarsenoxyd, am besten im Rohr auf 360°. Man giesst das flüssig bleibende Tritolylarsin von der arsenigen Säure ab und zieht den Rest derselben mit Aether aus. Farblose, grosse Krystalle. Schmp. 145°; verflüchtigt sich über 360° anscheinend unzersetzt. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, schwerer in Alkohol. Absorbirt nur langsam Chlor, ohne jedoch völlig in das Dichlorid überzugehen. Permanganat-Lösung oxydirt es zu Tribenzarsinsäure, $(C_6H_4CO_2H)_3As(OH)_2$.

p-Tritolylarsindichlorid, $(C_7H_7)_3AsCl_2$, entsteht durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Tritolylarsin. Fest. Schmp. 214° (unrein). In kochendem Wasser fast ohne Zersetzung löslich.

p-Tritolylarsinoxyd (oder -hydroxyd), $(C_7H_7)_3AsO$, bildet sich beim Kochen des Chlorids mit Kalilauge. Indessen ist es so nur unrein als Harz zu erhalten.

Antimonderivate des Toluols.

o-Tritolylstibin, $(C_6H_4CH_3)_3Sb$. Darstellung. 36 Grm. Antimonbromür und 51 Grm. o-Bromtoluol werden in der vierfachen Menge Benzol gelöst und mit 50 Grm. Natrium versetzt (23). Nach 4—5 Tagen filtrirt man, zieht den Rückstand noch mit Benzol aus und krystallisirt den nach dem Verjagen des Benzols erhaltenen Rückstand aus Ligroïn um. Ist das angewandte o-Bromtoluol nicht völlig rein, wie man es z. B. aus dem o-Rohbromtoluol bei der Behandlung mit Natrium erhält (siehe o-Bromtoluol), so gelingt die Reindarstellung so nicht, weil sich aus o- und p-Bromtoluol neben dem o-Tritolylstibin ein o-p-Tritolylstibin bildet. Man bromirt dann das erhaltene Tritolylstibin durch Brom in ätherischer Lösung und trennt die Bromide durch Umkrystallisiren aus benzolhaltigem Aether. Das o-Bromid scheidet sich zuerst aus. Es wird in alkoholischem Ammoniak gelöst und durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff wieder in das o-Tritolylstibin übergeführt. Kleine, glänzende Krystalle. Schmp. 79—80°. Sehr leicht in Chloroform, Benzol, Aether und Petoläther, schwieriger in Alkohol.

o-Tritolylstibinquecksilberchlorid, $(C_7H_7)_3Sb, HgCl_2$, durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Componenten erhalten. Kleine, seideglänzende Blättchen. Erweicht gegen 125°, schmilzt unter Zersetzung gegen 135°. Leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Aether und Petroläther. Wird beim Kochen mit Alkohol nicht wie die isomeren Verbindungen in das Tolylquecksilberchlorid übergeführt.

o-Tritolylstibinbromid, $(C_7H_7)_3SbCl_2$. Schöne, derbe Nadeln (aus Alkohol-Chloroform). Schmp. 178—179°. Löslich wie die p-Verbindung.

o-Tritolylstibinchlorid, $(C_7H_7)_3SbBr_2$. Kleine, glänzende Krystalle. Schmp. 209 bis 210°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, Aether und Petroläther.

o-Tritolylstibinjodid, $(C_7H_7)_3SbJ_2$. Krystallinisch. Schmilzt bei 174—175° (unter Zersetzung).

o-Tritolylstibinoxyd, $(C_7H_7)_3SbO$, erhält man ganz analog der p-Verbindung. Amorphes Pulver. Schmp. 220°. Leicht löslich in Essigsäure etc.

m-Tritolylstibin, $(C_7H_7)_3Sb$, erhält man durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von m-Bromtoluol und Antimonbromür. Nach drei Tagen ist die Reaction beendet. Man filtrirt, zieht den Rückstand noch mit Benzol aus und krystallisirt den nach dem Verjagen des Benzols erhaltenen Rückstand aus Alkohol um. Ziemlich grosse Krystalle (aus Alkohol). Schmp. 67—68°. Sehr leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig, etwas schwieriger in Alkohol und Petroläther. Spec. Gew. bei 15·7° = 1·396.

m-Tritolylstibin-Quecksilberchlorid, $(C_7H_7)_3Sb; HgCl_2$, bildet sich wie die iso-

meren Verbindungen. Krystalle. Leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Petroläther. Erweicht gegen 100°. Schmilzt unter Zersetzung gegen 140°. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkohol in das m-Tolylquecksilberchlorid.

m-Tritolylstibinchlorid, $(C_7H_7)_3SbCl_2$. Farblose Nadeln. Schmp. 137—138°. Zerfliesslich, leicht löslich in Benzol, Aether und Chloroform; schwieriger in Alkohol und Eisessig, schwer in Petroläther.

m-Tritolylstibinbromid, $(C_7H_7)_3SbBr_2$. Glänzende Krystalle. Schmp. 113°. Zerfliesslich, leicht löslich in Chloroform; ziemlich leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Petroläther.

m-Tritolylstibinjodid, $(C_7H_7)_3SbJ_2$. Weisses Pulver. Schmilzt bei 138—139° unter Rothfärbung. Zerfliesslich, leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Aether und Alkohol, schwer in Petroläther.

m-Tritolylstibinoxyd, $(C_7H_7)_3SbO$, entsteht wie die p-Verbindung. Amorphes Pulver. Erweicht gegen 185°; wird gegen 210° durchsichtig. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in wässriger Natronlauge, Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether.

Basisch-essigsaures m-Tritolylstibinoxyd, $(C_7H_7)_3Sb(OH)(OC_2H_3O)$. Glänzende, derbe Krystalle (aus Eisessig). Schmp. 142—143°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas schwieriger in Aether, Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

m-Tritolylstibinsulfid, $(C_7H_7)_3SbS$. Während die o- und p-Halogenide durch Schwefelwasserstoff in die Tritolylstibine zurückverwandelt werden, entsteht bei den m-Verbindungen das Sulfid. Schöne Nädelchen. Schmp. 162—163°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwieriger in Eisessig, sehr schwer löslich in Aether, Alkohol und Petroläther. Durch Cl, Br oder J bilden sich die Halogenide zurück.

p-Tritolylstibin, $(C_7H_7)_3Sb$, stellt man dar, indem man 1 Mol. Antimonbromür und 3 Mol. p-Bromtoluol in dem vierfachen Volum wasserfreien Benzols löst und etwa das dreifache der berechneten Menge Natrium hinzufügt. Man mässigt im Anfang die Reaction durch Kühlen. Nach 2—3 Tagen wird filtrirt, der Rückstand mit Benzol ausgezogen, das Benzol abdestillirt und der erhaltene Rückstand aus Aether umkrystallisirt. Grosse, wasserhelle, hexagonal-rhomboëdrische Krystalle. Schmp. 127—128°. Spec. Gew. 1·3545 bei 15·6°. Sehr leicht löslich in Chloroform, weniger leicht in Benzol und Aether, schwierig in Alkohol und Petroläther. Concentrirte Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure lösen es allmählich auf. Concentrirte Salzsäure greift es nicht an. Bringt man eine Lösung des p-Tritolylstibins mit den Halogenen zusammen, so scheiden sich zugleich die Additionsprodukte aus; selbst einigen Metallchloriden, wie Kupferchlorid, vermag es Chlor zu entziehen (indem sich Kupferchlorür bildet). Verbindet sich mit Jodmethyl erst gegen 250—300°.

p-Tritolylstibin-Quecksilberchlorid, $(C_7H_7)_3Sb, HgCl_2$, durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Quecksilberchlorid und Tritolylstibin erhalten. Nadeln oder Blättchen. Erweicht gegen 165°, schmilzt unter Zersetzung gegen 175°. Leicht löslich in Chloroform; schwer löslich in Alkohol, Benzol und Aether. Durch Kochen mit Alkohol geht es in das p-Tolylquecksilberchlorid, $(C_7H_7)HgCl$, über.

p-Tritolylstibinchlorid, $(C_7H_7)SbCl_2$. Grosse, glänzende Krystalle (aus Alkohol und Benzol). Schmp. 156—157°. Ausserordentlich leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Aether, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther.

p-Tritolylstibinbromid, $(C_7H_7)_3SbBr_2$, durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Brom und Tritolylstibin erhalten. Glänzende Krystalle (Benzol und Alkohol). Schmp. 233 bis 234°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Aether, Alkohol und Petroläther.

p-Tritolylstibinjodid, $(C_7H_7)_3SbJ_2$. Glänzende Krystalle. Schmp. 182—183°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer löslich in Aether, Alkohol und Petroläther.

p-Tritolylstibinoxyjodid, $(C_7H_7)_3SbJ(OH)$. Bildet sich durch Einwirkung von Feuchtigkeit auf das Jodid. In Chloroform unlösliches Pulver. Schmp. 208—219°.

p-Tritolylstibinoxyd, $(C_7H_7)_3SbO$. Man erhitzt eine alkoholische Lösung des Bromids kurze Zeit mit alkoholischer Kalilauge, filtrirt und kocht den alkoholischen Rückstand so lange mit Wasser, bis kein Brom mehr nachzuweisen ist. Kleine, nadelförmige Krystalle (aus Benzol). Schmp. gegen 220°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Aether und Petroläther. In Wasser kaum löslich; in wässriger Natronlauge wenig.

Basisch essigsaures Tritolylstibinoxyd, $(C_7H_7)_3Sb(OH)(OC_2H_3O)$. Farblose Krystalle. Schmp. 168—169°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Aether und Petroläther.

Basisch ameisensaures Tritolylstibinoxyd. Kleine, warzenförmig gruppirte Nadeln.

o-p-Tritolylstibin, bildet sich neben dem o-Derivat, wenn das zur Darstelllung verwandte o-Bromtoluol nicht rein ist. Sein Quecksilberchloriddoppelsalz zersetzt sich ebenfalls wie die o-Verbindung nicht mit Alkohol.

Phosphorderivate.

1. Benzylverbindungen, s. Artikel Benzylverbindungen.

2. Tolylverbindungen.

p-Tolylphosphin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PH_2$, bildet sich neben p-Tolylphosphinsäure beim Erwärmen von p-tolylphosphiniger Säure im Kohlensäurestrom auf 180 bis 200°, wobei das Tolylphosphin überdestillirt (1). $3C_7H_7P(OH)_2 = C_7H_7PH_2 + 2C_7H_7PO(OH)_2$.

Farblose Flüssigkeit von einem furchtbaren Geruche, welcher Kopfschmerzen und Nasenbluten verursacht. Siedep. 178°. Erstarrt bei — 7° und schmilzt dann wieder bei + 4°. Wird an der Luft leicht zu p-tolylphosphiniger Säure oxydirt; brennt bei der Berührung mit Salpetersäure. Unlöslich in concentrirter Salzsäure. Mit Salzsäure und Platinchlorid entsteht ein gelber Niederschlag.

p-Tolylphosphoniumchlorür, $C_7H_7PH_2 \cdot HJ$, bildet sich durch Vereinigung des p-Tolylphosphins mit Jodwasserstoffsäure. Breite, glänzende, farblose Nadeln. Sublimirt gegen 340° in Würfeln. Zerfliesst an der Luft.

o-Tolylphosphorchlorür, $C_7H_7PCl_2$, bildet sich beim Erwärmen von o-Quecksilberditolyl (vom Schmp. 107°) mit Phosphorchlorür auf 190°. Farblose Flüssigkeit, welche noch nicht bei — 20° erstarrt und bei 244° siedet (1).

p-Tolylphosphorchlorür, $C_7H_7PCl_2$, bildet sich beim Erwärmen von p-Quecksilberditolyl (vom Schmp. 235°) mit Phosphorchlorür auf 230°. In geringer Menge bildet es sich auch neben Stilben und Dibenzyl, wenn man ein Gemenge von Toluol und Phosphorchlorür durch ein rothglühendes Porzellanrohr leitet (2). Am besten stellt man es aus Toluol und Phosphorchlorür mit Hilfe von Aluminiumchlorid dar, indem man ein Gemisch von 150 Grm. Toluol, 200 Grm. Phosphorchlorür und 30 Grm. Aluminiumchlorid unter Zusatz einiger Tropfen Wasser 1½ Tage lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Es bilden sich 2 Schichten, von denen die obere aus Toluol und p-Tolylphosphorchlorür, die untere aus einer Doppelverbindung des Chlorürs mit Aluminiumchlorid besteht. Nach Trennung der Schichten destillirt man aus der oberen Schicht zunächst das Toluol bei 130° ab und fractionirt dann weiter im Kohlensäurestrom. Man reinigt das erhaltene Rohchlorür durch eine Reihe von Krystallisationen mit Hilfe eines Kältegemisches.

Farblose, krystallinische Masse. Schmp. 25°, Siedep. 245°. Raucht schwach an der Luft. Leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Zersetzt sich mit Wasser oder Alkohol heftig in tolylphosphinige Säure und Salzsäure.

o-Tolylphosphortetrachlorid, $C_7H_7 \cdot PCl_4$, bildet sich aus dem o-Tolylphosphortetrachlorür und Chlor. Gelbe, feste Masse.

p-Tolylphosphortetrachlorid, $C_7H_7 \cdot PCl_4$, bildet sich aus p-Tolylphosphorchlorür durch Einwirkung von Chlor in der Kälte. Kleine, spitze Prismen (aus Benzol). Schmp. 42°. Stärker erhitzt, verliert es die Hälfte seines Chlors. Beim Erhitzen im Rohr auf 200° bildet sich neben Phosphorchlorür gechlortes Benzylchlorid, $C_6H_4Cl \cdot CH_2Cl$. Zerfliesst an der Luft und verwandelt sich mit Wasser in Tolylphosphoroxychlorid, $C_7H_7POCl_2$, und dann in Tolylphosphinsäure. Mit schwefliger Säure bildet es gleichfalls neben $SOCl_2$ Phosphoroxychlorid.

p-Tolylphosphoroxychlorid, $C_7H_7POCl_2$. Bildung siehe p-Tolylphosphortetrachlorid. Die Darstellung geschieht am besten durch Ueberleiten von schwefliger Säure über das Tetrachlorid. Dicke, farblose Flüssigkeit. Siedepunkt 284—285°. Zerfällt mit Wasser in Tolylphosphinsäure.

Tolylphosphinige Säuren, $C_7H_7P(OH)_2$, bilden sich aus den Tolylphosphorchlorüren beim Versetzen mit Wasser.

o-Verbindung. Schweres Oel (1).

Bariumsalz krystallisirt in Nadeln. Kalksalz, $(C_7H_7PHO_2)_2Ca + H_2O$. Farblose Blättchen, leicht löslich in Wasser. Die Blei-, Silber- und Kupfersalze sind amorphe Niederschläge.

p-Verbindung (1). Quadratische, farblose Blättchen (aus Alkohol). Schmp. 104—105°. Sehr wenig löslich in Wasser, wenig in Aether, leicht in Alkohol. Einbasische Säure. Zerfällt durch Erwärmen in p-Tolylphosphin und p-Tolylphosphinsäure.

Kaliumsalz, $C_7H_7POH \cdot OK$, krystallisirt in büschelförmigen, feinen Nadeln.

Ammoniumsalz. Seideglänzende Blättchen, löslich in Wasser und Alkohol.

Bariumsalz, $(C_7H_7PO_2H)_2Ba + H_2O$, Blättchen; in Wasser löslich.

Bleisalz, krystallinischer Niederschlag.

Kupfersalz, $(C_7H_7PO_2H)_2Cu + 4H_2O$, schlägt sich in bläulichen, glänzenden Blättchen nieder. Zersetzt sich bei 70°.

p-Tolylphinigsäureäthylester, $C_7H_7P(OC_2H_5)_2$, bildet sich aus Tolylphosphorchlorür beim Behandeln mit reinem Natriumäthylat (alkoholfreiem). Dickes Oel. Siedep. 280°. Von sehr unangenehmem Geruch. Wird durch Wasser verseift.

Tolylphosphinsäuren, $C_7H_7PO(OH)_2$, erhält man bei der Einwirkung überschüssigen Wassers auf die Tetra- oder Oxychloride oder durch Oxydation der phosphorigen Säure durch Chlor oder Salpetersäure.

o-Tolylphosphinsäure. Kleine Krystallkörner. Schmp. 141°. Löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das Silbersalz Ag_2X bildet einen flockigen Niederschlag.

p-Tolylphosphinsäure, krystallisirt aus Wasser in verfilzten, wolligen Nadeln. Schmp. 189°. Löslich in Alkohol und Aether. Zweibasische Säure. Chlor und Brom zersetzen es unter Bildung von Phosphorsäure und chlorirtem (bromirtem) Toluol. Mit Kalk geglüht, zerfällt es in Toluol und Phosphorsäure.

Saures Kaliumsalz, $C_7H_7PO(OH)OK + C_7H_7PO(OH)_2$. Charakteristisches Salz Schlägt sich nieder, wenn man zur neutralen Lösung freie Säure hinzufügt. Löst sich in

heissem Wasser; scheidet sich aber beim Erkalten wieder in farblosen, glänzenden Nadeln ab.

Bariumsalz, $(C_7H_7PO_3H)_2Ba$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser. Calciumsalz ähnlich.

Saures Silbersalz schlägt sich in glänzenden Blättchen nieder. Löslich in kochendem Wasser.

Neutrales Silbersalz. Käsiger Niederschlag. Schwärzt sich rasch am Lichte. Schwer löslich in Wasser.

Trichlortolylphosphinsäure, $C_7H_4Cl_3 \cdot PO(OH)_2$, bildet sich beim Einleiten von Chlorgas in eine siedende Lösung des bei der Bereitung von Tolylphosphin aus Toluol und Phosphorchlorür entstehenden, über 250° siedenden Nebenproduktes. Blättchen. Schmp. 190°. Zersetzt sich bei der Destillation. Sehr wenig löslich in kochendem Wasser (2).

p-Benzophosphinsäure, $C_6H_4(CO_2H)PO(OH)_2$, bildet sich bei der Oxydation der p-Tolylphosphinsäure durch Permanganat. Man löst 10 Grm. der Tolylphosphinsäure in 1 Liter Wasser, macht mit Kalilauge schwach alkalisch und fügt 18·4 Grm. Permanganat hinzu. Nach 8 tägigem Erwärmen auf 50° ist die Oxydation beendet. Die filtrirte Lösung wird nach dem Ansäuern mit Essigsäure zur Trockne verdampft, das essigsaure Kalium aus dem Rückstande mit Alkohol ausgezogen und das in Alkohol unlösliche benzophosphinsaure Kalium mit concentrirter Salzsäure bei 50° zersetzt. Glänzende Tafeln (aus Salzsäure), Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. Schmilzt erst über 300° und zerfällt dann in Benzoësäure und Metaphosphorsäure. Brom wirkt selbst bei 130° nicht ein.

Kaliumsalz, $C_6H_4CO_2KPO(OH)_2 + H_2O$. Feine Nadeln. Löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Es geht bei Einwirkung von Eisessig oder wenig Salzsäure in das

Saure Kaliumsalz, $C_6H_4(CO_2K)PO(OH)_2 + C_6H_4(CO_2H)PO(OH)_2$, über. Lange Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser.

Natriumsalz nicht krystallisirt zu erhalten.

Bariumsalz, krystallinischer Niederschlag.

Silbersalz, $Ag_3C_7H_4PO_5$, weisser, amorpher, sehr wenig löslicher Niederschlag.

Trimethylester. Flüssigkeit. Nicht ohne Zersetzung destillirbar. Bildet sich aus dem Silbersalz bei Einwirkung von Jodmethyl.

Benzophosphinsäurechlorid, $C_6H_4(COCl)POCl_2$, stellt man dar durch Behandlung der Benzophosphinsäure mit Phosphorpentachlorid. Krystallinische Masse. Schmp. 83°. Siedep. 315°. Beim Behandeln mit heissem Wasser regenerirt es die Benzophosphinsäure. Ammoniak verwandelt es in ein festes Amid, Alkohol in eine dicke Flüssigkeit, einem Gemisch von saurem und neutralem Aether.

Dimethyltolylphosphin, $C_7H_7P(CH_3)_2$, entsteht bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf p-Tolylphosphorchlorür bei Gegenwart von Benzol (4). Farblose, unangenehm riechende Flüssigkeit. Siedep. 210°. Erstarrt noch nicht bei — 10°. An der Luft unveränderlich. Quecksilberoxyd verwandelt es in das

Phosphinoxyd, $C_7H_7P(CH_3)_2O$. Dickes Oel. Permanganat verwandelt die Methylgruppe am Benzolkern in Carboxyl. Aus der wässrigen Lösung wird durch Quecksilberchlorid ein Quecksilberdoppelsalz, $C_7H_7P(CH_3)_2O + HgCl_2 + H_2O$, gefällt, das in kochendem Wasser löslich ist und sich beim Erkalten in seideglänzenden Nadeln abscheidet.

Schwefelkohlenstoff vereinigt sich mit Dimethyltolylphosphin zu der

Doppelverbindung, $C_7H_7P(CH_3)_2 + CS_2$. Hellrothe Blättchen. Schmp. 110°.

Jodmethyl in ätherischer Lösung bildet mit Dimethyltolylphosphin

p-Trimethyltolylphosphoniumjodid, $C_7H_7P(CH_3)_2 + CH_3J$. Farblose Nadeln. Schmp. 255°. Löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Das durch Silberoxyd entstehende Hydrat ist eine zerfliessliche Masse. Giebt mit Quecksilberchlorid eine asbestartig krystallisirende Doppelverbindung, bildet mit Platinchlorid orangegelbe, bei 230°

schmelzende Blättchen. Vereinigt sich mit 1 Mol. Jod zum Trijodid, $C_{10}H_{16}PJ \cdot J_2$, das aus Alkohol in stahlblauen, rhombischen Krystallen krystallisirt.

Methylenjodid vereinigt sich mit Dimethylphosphin zu der Verbindung

Dimethyljodmethyltolylphosphoniumbromid, $C_7H_7P(CH_3)_2(CH_2J)J$ (5). Krystallinische Masse. Schmp. 159°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Aethylenbromid bildet durch Vereinigung mit Dimethylphosphin

p-Dimethylbromäthyltolylphosphoniumjodid, $C_7H_7P(CH_3)_2(C_2H_4Br)Br$ (5), Krystalle. Schmp. 194°. Ziemlich löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Bildet ein Perbromid vom Schmp. 95°. Beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd entsteht das entsprechende Hydrat, eine starke Base, die auch ein Platindoppelsalz bildet.

Benzylchlorid addirt sich mit Dimethyltolylphosphin zu

Dimethylbenzyltolylphosphoniumchlorid. Nicht krystallisirende Masse. Sein Platindoppelsalz ist ein hellgelber krystallinischer Niederschlag vom Schmp. 226°.

p-Diäthyltolylphosphin, $C_7H_7P(C_2H_5)_2$, entsteht bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf p-Tolylphosphorchlorür. Schmp. 137° (4). Es bildet durch Vereinigung mit Jodmethyl wie das Dimethylphosphin ein Phosphoniumjodid (5) vom Schmp. 137°. Auch Jodäthyl bildet ein Phosphoniumjodid.

p-Diphenyltolylphosphin, $C_7H_7P(C_6H_5)_2$, bildet sich bei 12stündigem Erhitzen von p-Tolylphosphorchlorür und p-Bromtoluol mit Natrium in ätherischer Lösung in geschlossenen Gefässen (6). Krystalle. Schmp. 130°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether. Löslich in concentrirter Salzsäure, daraus wieder durch Wasser fällbar. Durch Behandlung mit Brom und dann mit Kalilauge bildet sich ein Phosphinoxyd vom Schmp. 129—130°. Durch Behandlung mit Schwefel in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff entsteht ein Phosphinsulfid vom Schmp. 139°, das in langen, seideglänzenden Nadeln aus Alkohol krystallisirt.

p-Phenylditolylphosphin, $P(C_6H_5)(CH_3C_6H_4)_2$ (6), bildet sich in ähnlicher Weise wie die vorhergehende bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Benzolphosphorchlorür und p-Bromtoluol. Krystalle. Schmp 57°. Leicht löslich in Aether, schwerer in Alkohol.

Iso-Benzyltolylphosphin, $n(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot PH \cdot C_6H_5CH_2)$, bildet sich durch Einwirkung von Benzylchlorid auf p-Tolylphosphorchlorür bei Gegenwart von Zink. Leichte farblose Nadeln. Schmp. 187°.

p-Diacetontolylphosphinsäure, $(CH_3)_2CH \cdot CH(COCH_3)P(C_7H_7)OOH$, bildet sich aus p-Tolylphosphorchlorür durch Einwirkung von Aceton und Phosphorpentoxyd. Glänzende Blättchen (aus Wasser). Schmp. 102—103°. Leicht löslich in Alkohol und Aether. Silbersalz bildet feine Nadeln.

Trimethylphosphorbenzbetaïnhydrochlorid, $C_6H_4(CO_2H)-P(CH_3)_3Cl$, bildet sich durch Oxydation einer verdünnten alkalischen Lösung des Trimethyltolylphosphoniumchlorids mit Kaliumpermanganat bei 55°. Nach Beendigung der Reaction dampft man zur Trockne und krystallisirt den Rückstand aus kochendem Alkohol um. Farblose, glänzende Prismen. Leicht löslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol.

Trimethylphosphorbenzbetaïn, $C_6H_4{<}{}^{CO}_{P(CH_3)_3}{>}O + 3H_2O$, bildet sich aus dem Hydrochlorid durch Versetzen mit Alkali und Ausziehen der Base mit Alkohol. Rhomboëder (aus Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol. Durch Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Trimethylphosphinoxyd und Benzoësäure. Bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze. Hydrochlorid siehe oben. Acetat, Sulfat und Nitrat. Nadeln.

p-Phosphinotoluol, $p\text{-}C_6H_4(PO_2)CH_3$, wird erhalten durch Erhitzen

von 1 Mol. Tolylphosphinsäure mit 1 Mol. p-Tolylphosphoroxychlorid nach der Gleichung



$$RPO(OH)_2 + RPOCl_2 = 2RPO_2 + 2HCl.$$

Man übergiesst die Phosphinsäure mit Benzol und erhitzt nach Zusatz des Oxychlorids so lange, als noch Salzsäure entweicht. Von der klaren Lösung wird das Benzol abdestillirt, der glasige Rückstand mit kaltem Benzol mehrmals abgewaschen und von Neuem in heissem Benzol gelöst. Aus der Lösung wird dann das Phosphinotoluol durch Ausfrieren isolirt. Weisser krystallinischer Körper. Schmp. 101°. In Benzol zerfliesslich, zieht begierig Wasser aus der Luft an und geht dadurch in p-Tolylphosphinsäure vom Schmp. 189° über (24).

Borverbindungen des Toluols (13).

p-Tolylborchlorid, $C_6H_4CH_3 \cdot BCl_2$, entsteht durch Einwirkung von Borchlorid aut p-Quecksilberditolyl. Farblose Krystallmasse. Schmp. 27°. Wird durch Wasser unter heftiger Reaction in die

p-Tolylborsäure, $C_7H_7B(OH)_2$, übergeführt. Feine, weisse Nadeln. Schmp. 240°. In kaltem Wasser schwer, in heissem sehr leicht löslich. Bildet mit Quecksilberchlorid einen Niederschlag von Quecksilbertolylchlorid, C_7H_7HgCl.

Siliciumderivate.

Siliciumtetrabenzyl, $(C_6H_5CH_2)_4Si$ (Nachtrag zum Artikel Benzylverbindungen), wird dargestellt, indem man zu einem Gemisch von 20 Grm. Siliciumtetrachlorid und 50·6 Grm. Benzylchlorid, gelöst in dem 4fachen Volumen Aether, 20 Grm. Natrium und etwas Essigester (1½ Cbcm.) hinzufügt. Nach eingetretener Reaction fügt man noch 6 Grm. Natrium und etwas Aethylacetat hinzu. Man erwärmt endlich und destillirt nach dem Filtriren und Auswaschsen des Rückstandes mit Aether letzteren ab, scheidet die Verbindung aus dem Rückstande mit Ligroïn ab und krystallisirt aus Aether um. Grosse, farblose, monokline Krystalle. Schmp. 127·5° (15). Siedet oberhalb 550° unzersetzt. Spec. Gew. 1·0776 bei 20°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in heissem Benzol und Chloroform.

p-Siliciumtolylchlorid, $C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot SiCl_3$, bildet sich beim Erhitzen von p-Quecksilberditolyl und Chlorsilicium im Rohr auf 300—320° (16). Man reinigt durch Fractioniren. Stark lichtbrechende, rauchende und zähe Flüssigkeit. Schwerer als Wasser. Siedep. 218—220°. Zersetzt sich mit Wasser. Verdünntes Ammoniak zersetzt es lebhaft und es scheidet sich

Silicototylsäure, $C_7H_7SiO(OH)$, ab. Amorpher, weisser Körper. Verliert schon bei 100° theilweise, bei 200° alles Hydratwasser und geht in das Anhydrid $(C_7H_7SiO)_2O$ über, das bei 200° noch nicht schmilzt.

m-Siliciumtetratolyl, $(C_7H_7)_4Si$ (15), bildet sich wie die p-Verbindung bei der Einwirkung von Natrium auf reines m-Bromtoluol und Chlorsilicium. Durch Kochen mit Thierkohle und mehrfaches Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt. Lange prismatische, anscheinend monokline Krystalle. Schmp. 150·8°. Siedet unzersetzt oberhalb 550°. Spec. Gew. 1·119 bei 20°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff, Aether, Eisessig und Petroläther, fast unlöslich in Alkohol.

p-Siliciumtetratolyl, $(C_7H_7)_4Si$ (14, 15), bildet sich bei der Einwirkung von Natrium auf p-Bromtoluol und Chlorsilicium und Zusatz von etwas Essigester. Grosse monokline Krystalle. Schmp. 228°. Siedet unzersetzt oberhalb 450°. Spec. Gew. 1·079 bei 20°. Ziemlich schwer löslich in Aether, leichter in Schwefel-

Kohlenstoff und Chloroform, sehr leicht in Benzol. Mit rauchender Salpetersäure in der Wärme entsteht unter Abscheidung von Kieselsäure p-Dinitrotoluol, in der Kälte bildet sich ein Nitrosiliciumtetratolyl.

Wismuthderivate (17).

p-Wismuthtritolyl, $(C_6H_4CH_3)_3Bi$, bildet sich durch 50 stündiges Erhitzen von p-Bromtoluol mit Wismuthnatrium unter Zusatz von Essigester auf 180—200° (17). Lange, farblose, flache Prismen (aus Chloroform und Alkohol). Schmp. 120°. Leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Petroläther und heissem Alkohol. Concentrirte Salzsäure führt es schon bei gelinder Wärme in Toluol und Wismuthchlorid über. Addirt leicht Chlor und Brom.

p-Tritolylwismuthdichlorid, $(C_7H_7)_3BiCl_2$, erhält man am besten durch Ueberleiten von Chlor über eine Lösung des Tritolylwismuths in Petroläther. Weisse Nadeln. Schmp. 47°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol; schwer löslich in Petroläther, Aether und kaltem Alkohol.

p-Tritolylwismuthdibromid, $(C_7H_7)_3BiBr_2$. Durch Vermischen der Lösungen von Brom und Tritolylwismuth in Petroläther erhalten. Gelbe Nadeln. Schmp. 111—112°.

p-Tritolylwismuthnitrat, $(C_7H_7)_3Bi(NO_3)_2$, bildet sich aus dem Bromid und salpetersaurem Silber. Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol. Verpufft beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

Quecksilberderivate (16, 18).

o-Quecksilberditolyl, $(C_7H_7)_2Hg$, bildet sich bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf o-Bromtoluol bei Gegenwart von Essigäther. Wendet man statt des o-Bromtoluols unreines p-Bromtoluol an, so erhält man es neben der p-Verbindung (16). Bei der Krystallisation aus Benzol krystallisirt dann zunächst die p-Verbindung in Nadeln aus. Aus der Mutterlauge erhält man die o-Verbindung in tafelförmigen, triklinen Krystallen. Schmp. 107°.

o-Quecksilberditolyl-Quecksilberchlorid, $C_7H_7HgCl = (C_7H_7)_2HgCl + HgCl_2$, bildet sich beim Vermischen der ätherischen Lösungen von o-Quecksilberditolyl und Quecksilberchlorid (18).

Feine, weisse Nädelchen. Schmp. 145—146°. Sublimirt unter theilweiser Zersetzung. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aether und Petroläther.

m-Quecksilberditolylchlorid, $(C_7H_7)HgCl$, bildet sich beim Kochen des m-Tritolylstibinquecksilberchlorids mit Alkohol (18). Feine, weisse Nädelchen. Schmp. 159—160°. Sublimirt ohne Zersetzung. Leicht löslich in Chloroform und Benzol; schwerer in Alkohol.

p-Quecksilberditolyl, $(C_7H_7)_2Hg$, bildet sich bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf p-Bromtoluol bei Gegenwart von Essigäther (19, 16). Nadeln (aus Benzol). Schmp. 238°. Wenig löslich in kaltem Alkohol; leichter in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Destillirt, vorsichtig erwärmt, unzersetzt. Beim Kochen mit einer wässrigen Lösung von Permanganat entsteht das Oxydhydrat, C_7H_7HgOH, das aus seiner wässrigen Lösung durch Salzsäure als

p-Quecksilberditolyl-Quecksilberchlorid, $C_7H_7HgCl = (C_7H_7)_2Hg + HgCl_2$, gefällt wird. Es bildet sich ferner beim Versetzen von p-Tolylborsäure mit Quecksilberchlorid (13) oder beim Kochen des p-Tritolylstibinquecksilberchlorids mit Alkohol (18).

Das entsprechende Jodid bildet rhombische Täfelchen vom Schmp. 220°,

das Acetat kleine rhombische Prismen vom Schmp. 153°, die in kaltem Wasser so gut wie unlöslich sind (21).

Bleiderivate (22).

(p-)Bleiditolylchlorid, $(C_7H_7)_2PbCl_2$, stellt man dar durch Ueberleiten von Chlor über eine Lösung von Bleitetratolyl in Schwefelkohlenstoff. Weisses Pulver, etwas löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Aether und Alkohol. Alkoholisches Silbernitrat bildet Chlorsilber.

p-Bleiditolylbromid, $(C_7H_7)PbBr_2$, durch Vermischen der Lösungen von Bleitetratolyl und Brom in CS_2. Eigenschaften. Wie das Chlorid. Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

p-Bleiditolyljodid bildet sich ähnlich. Schön gelbes Pulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

Bleiditolylnitrat, $(C_7H_7)_2Pb(NO_3)_2$, bildet sich neben p-Nitrotoluol beim Eintragen von Bleitetratolyl in kochende Salpetersäure vom spec. Gew. 1·4°. Das sich ausscheidende Nitrat wird aus salpetersäurehaltigem Wasser umkrystallisirt. Weisse feine Nädelchen. Verpufft beim Erhitzen vor dem Schmelzen.

Basisches Bleiditolylnitrat, $(C_7H_7)_2Pb(NO_3)(OH)$, bildet sich aus vorstehender Verbindung durch kochendes Wasser oder durch Fällen seiner salpetersauren wässrigen Lösung mit Ammoniak. Amorphes Pulver.

Bleiditolylacetat, $(C_7H_7)_2Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$, bildet sich beim Eintragen von Bleitetratolyl in siedende Essigsäure. Kleine Nadeln (aus essigsäurehaltigem Wasser). Schmilzt ohne Zersetzung bei 183·5°.

Bleiditolylformiat. Schöne, weisse Nadeln. Zersetzt sich völlig ohne zu schmelzen bei 233°.

Bleiditolylchromat, $(C_7H_7)_2PbOCrO_4$, fällt als gelber Niederschlag beim Versetzen des Acetats mit bichromsaurem Kalium nieder.

Bleiditolylsulfid, $(C_7H_7)_2PbS$, scheidet sich durch Versetzen einer Lösung des Bleiditolylacetats mit Schwefelwasserstoffwasser ab. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol und Benzol). Bräunt sich bei 90°; bildet bei 98° eine schwarze geschmolzene Masse. Schwer löslich in Alkohol und Aether, sehr leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Zersetzt sich am Lichte.

p-Bleitetratolyl, $(C_7H_7)_4Pb$ (22). Man stellt es dar durch 30stündiges Erhitzen von 500 Grm. 8procentiger Bleinatriumlegirung, 200 Grm. p-Bromtoluol und 60 Grm. Toluol und 6 Cbcm. Essigester im Oelbade. Ausbeute 62 Grm. reines p-Tetratolyl neben 50 Grm. reinem p-Ditolyl. Schmp. 239—240°. Spec. Gew. = 1·433 bei 20°. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° entsteht neben Chlorblei gechlortes Toluol. Kalte concentrirte Salpetersäure zersetzt es unter Schwärzung. Beim Eintragen in concentrirte Salzsäure entsteht Bleitolylnitrat und Nitrotoluol. HINRICHSEN.

Toluylsäuren.*) Von den Säuren, welche die empirische Zusammensetzung $C_8H_8O_2$ besitzen, existiren vier. Eine ist gleichbedeutend mit einer Phenylessigsäure, $C_6H_5CH_2CO_2H$, die α-Toluylsäure, die drei anderen sind Toluylcarbonsäuren, $C_6H_4<^{CH_3}_{CO_2H}$, von einander durch die Stellung der Carbonyl- zur Methylgruppe unterschieden.

*) 1) CANNIZZARO, Ann. 96, pag. 247. 2) ZINCKE, Ber. 2, pag. 738. 3) BROWN, Zeitschr. f. Chem. 1865, pag. 443. 4) KRAUT, Ann. 148, pag. 242. 5) A. STRECKER u. T. MÖLLER, Ann. 113, pag. 56. 6) A. SPIEGEL, Ann. 219, pag. 54; Ber. 14, pag. 1686. 7) E. u. H. SALKOWSKI, Ber. 12, pag. 648. 8) E. SALKOWSKI, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, pag. 420; 9, pag. 507. 9) W. STÄDEL, Ber. 19, pag. 1949. 10) W. MANN, Ber. 14, pag. 1645. 11) H. BECKURTS u. R. OTTO, Ber. 10, pag. 262. 12) A. SPIEGEL, Ber. 14, pag. 239. 13) R. ANSCHÜTZ u. W. BERNS,

α-Toluylsäure, Phenylessigsäure, $C_8H_8O_2$, $C_6H_5CH_2CO_2H$.

Bildungsweisen: Die Phenylessigsäure entsteht bei der Verseifung ihres aus Benzylchlorid und Cyankalium entstehenden Nitrils (1) mit Kalilauge oder Schwefelsäure. Ferner beim Behandeln ihres Aethylesters, welcher aus Brombenzol und Chloressigester durch Erhitzen mit Kupfer auf 180—200° gewonnen wird, mit Kalilauge (2). Aus Mandelsäure durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (3). Aus Atropasäure neben Ameisensäure beim Schmelzen mit Kalihydrat (4). Beim Kochen von Vulpinsäure mit Barytwasser, welche hierdurch nach der Gleichung: $C_{19}H_{14}O_5 + 4H_2O = 2C_8H_8O_2 + C_2H_2O_4 + CH_3OH$ in 2 Mol. Phenylessigsäure, in Oxalsäure und Methylalkohol gespalten wird (5, 6). Serumalbumin und Wolle liefern bei etwa 37 Tage andauernder Fäulniss, die durch Zusatz einer vorwiegend den *Bacillus subtilis* enthaltenden faulenden Fleischflüssigkeit eingeleitet ist, beträchtliche Mengen Phenylessigsäure (7), desgleichen alle anderen Albuminate, auch Fleisch, die mit oder ohne Zusatz von Pankreas zum Faulen gebracht sind (8).

Darstellung (9): Zu einer erwärmten Lösung von 60 Grm. reinen Cyankaliums (frei von Cyanat) in 55 Grm. Wasser trägt man allmählich ein Gemenge von 100 Grm. Benzylchlorid und 100 Grm. Alkohol ein und erwärmt 3 Stunden auf dem Sandbad. Die oben aufschwimmende alkoholische Flüssigkeit wird abgehoben und destillirt. Das ganze, bis 236° übergehende Destillat wird darauf vorsichtig in eine Lösung von 45 Grm. Kalihydrat in 26 Grm. Wasser hineingegossen und bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung (etwa 5—6 Stunden) auf dem Sandbade erwärmt. Aus der nach dem vollständigen Verjagen des Alkohols hinterbleibenden Salzlösung wird die Phenylessigsäure durch Salzsäure in Freiheit gesetzt (10).

Schneller geht die Verseifung des Cyanids durch Schwefelsäure von statten.

100 Grm. des nach der oben angeführten Methode dargestellten Cyanids (Antheil 210 bis 235° siedend) werden mit 300 Grm. einer Mischung von 3 Vol. englischer Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser in einem Halbliterkolben so lange über freiem Feuer erhitzt, bis aufsteigende Dampfbläschen die nun in wenigen Secunden sehr heftig werdende Reaction anzeigen. Die entweichenden Dämpfe werden hierbei durch ein weites Rohr in kaltes Wasser geleitet, wobei man durch geeignete Vorsichtsmaassregeln das Zurücksteigen desselben in den Reactionskolben verhindert. Die entstandene Säure wird mit Wasser ausgeschieden und gewaschen und die hierbei in Lösung gebliebenen Antheile durch Aether ausgezogen. Als Nebenprodukt entsteht, jedoch in geringen Mengen, das Amid (9, 11).

Auch durch Behandlung der Phenylchloressigsäure (Darstellung s. pag. 219) in ammonia-

---

Ber. 20, pag. 1389. 14) H. Schröder, Ber. 12, pag. 1612. 15) R. Schiff, Ann. 223, pag. 260. 16) W. Ostwald, Journ. f. pr. Chem. (2) 32, pag. 356. 17) C. L. Reimer, Ber. 13, pag. 743. 18) Oglialvro, Jahresber. 1878, pag. 820. 19) Michaël, Am. chem. Journ. 1, pag. 313. 20) Radziszewski, Ber. 6, pag. 390. 21) J. H. Ziegler, Ber. 23, pag. 2472. 22) Ph. A. Guye, Arch. ph. nat. (3) 12, pag. 5. 23) Ph. A. Guye, Jahresber. 1884, pag. 468. 24) F. Slawik, Ber. 7, pag. 1051. 25) E. u. H. Salkowski, Ber. 12, pag. 653. 26) E. Hotter, Journ. f. pr. Chem. (2) 38, pag. 97; Ber. 20, pag. 81. 27) E. Salkowski, Zeitschr. f. phys. Chem. 7, pag. 176; 12, pag. 222; Ber. 16, pag. 376; 22 Ref., pag. 64. 28) Radziszewski, Ber. 2, pag. 207. 29) Hodgkinson, Journ. Chem. Soc. 1880, Bd. 1, pag. 480. 30) Hauff, Ber. 20, pag. 592. 31) W. Wislicenus, Ber. 20, pag. 589 u. 2930. 32) Popow, Ber. 5, pag. 550. 33) A. Bernthsen, Ber. 8, pag. 692; Ann. 184, pag. 290 u. 316. 34) A. Weddige, Journ. f. pr. Chem. (2) 7, pag. 99. 35) C. L. Reimer, Ber. 13, pag. 741. 36) C. E. Colby, F. D. Dodyl, Am. Chem. Journ. 13, pag. 1; Ber. 24 Ref., pag. 112. 37) P. Elfeldt, Ber. 14, pag. 3222. 38) E. Hepp, Ber. 10, pag. 1650. 39) A. Bistrzycki u. G. Cybulski, Ber. 24, pag. 633. 40) A. Meyer, Ber. 21, pag. 1306. 41) A. Purgotti, Gazz. chim. 20, pag. 172; Ber. 23 Ref., pag. 336. 42) G. Hausknecht, Ber. 22, pag. 324. 43) A. W. v. Hofmann, Ber. 13, pag. 1225. 44) E. Günther, Ann. 252, pag 69; Ber. 22 Ref., pag. 592. 45) E. Salkowski, Ber. 17,

kalischer Lösung mit Zinkstaub in der Kälte erhält man Phenylessigsäure in sehr guter Ausbeute (12).

Eigenschaften: Die Phenylessigsäure krystallisirt in dünnen, glänzenden, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen, die bei 76·5° schmelzen und bei 262° unzersetzt destilliren. Siedep. corr. 265·5°; Siedep. bei 12 Millim. Druck 144·2 bis 144·8° (13). Das spec. Gew. ist 1·0778 bei 83°, = 1·0334 bei 135·4° (5), = 1·228 bei 4° (14); spec. Gew. im flüssigen Zustande bei $t°$ = 1·08475 — 0·00086082 $(t - 76·4)$ — 0·00000186 $(t - 76·4)^2$ (15). Das elektrische Leitungsvermögen wurde von OSTWALD (16) untersucht. Die Säure löst sich wenig in kaltem, reichlich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Durch Einwirkung von Halogen lassen sich sowohl in der Seitenkette als im Kern substituirte Produkte erhalten. Von den letzteren entstehen in vorwiegender Menge die Para-, in geringer die Orthoverbindungen. Bei Nitrirung bilden sich in gleicher Weise nur Para- und Ortho-, keine Metasubstitutionsprodukte.

Die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe in der Seitenkette sind sehr reactionsfähig, eine Eigenschaft, welche dem Aethylester und Nitril noch in weit grösserem Maasse zukommt. So entsteht beim Erhitzen von Phenylessigsäure mit Brom auf 230—240° neben vieler Benzoësäure eine geringe Menge Diphenylmaleïnsäureanhydrid, $\begin{matrix} C_6H_5-C-CO \\ \| \\ C_6H_5-C-CO \end{matrix}\!\!>\!O$ (17), beim Erhitzen ihres Natriumsalzes mit Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid auf 150—160° Phenylzimmtsäure (18), während beim Erhitzen der Säure mit Benzaldehyd und Natriumacetat auf 250° noch Kohlensäure abgespalten wird und so Stilben resultirt (19). Dieses wird auch gebildet beim Destilliren des Bleisalzes mit Schwefel (20). Wird dagegen die freie Säure mit Schwefel erhitzt, so erhält man Tetraphenylthiophen (21). Die Behandlung mit Jodwasserstoff und Phosphor liefert eine phosphorartige Säure (22, 23). Die Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure führt zu Benzoësäure, Benzaldehyd, Ameisensäure und Kohlensäure. Ein nach Bittermandelöl riechendes Produkt erhält man auch durch Elektrolyse ihres Kaliumsalzes (24). Während die einem Hunde eingegebene Phenylessigsäure beim Durchgange durch den Organismus Umwandlung in Phenacetursäure erfährt (25), konnte HOTTER (26) im menschlichen Harn nach Eingabe von Phenylessigsäure

---

pag. 3010. 46) E. u. H SALKOWSKI, Ber. 12, pag. 653; Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, pag. 162. 47) E. HOTTER, Journ. f. pr. Chem. (2) 38, pag. 97. 48) E. HOTTER, Ber. 20, pag. 81. 49) C. BÖTTINGER, Ber. 14, pag. 1600. 50) A. W. v. HOFMANN, Ber. 7, pag. 518. 51) A. W. v. HOFMANN, Ber. 7, pag. 1293. 52) BR. RADZICZEWSKI, Ber. 3, pag. 198. 53) G. A. BARBAGLIA, Ber. 5, pag. 270. 54) C. L. REIMER, Ber. 14, pag. 1797. 55) TH. MAXWELL, Ber. 12, pag. 1764. 56) FRANKLAND u. TOMPKINS, Journ. chem. soc. 37, pag. 567. 57) A. PINNER, Ber. 17, pag. 2010. 58) G. LUCKENBACH, Ber. 17, pag. 1421. 59) A. BERNTHSEN, Ann. 184, pag. 321. 60) P. KUNDSEN, Ber. 18, pag. 1068. 61) P. KUNDSEN, Ber. 18, pag. 2482. 62) COLOMBO u. SPICA, Ber. 8, pag. 821. 63) A. BERNTHSEN, Ann. 192, pag. 56. 64) A. BERNTHSEN, Ann. 197, pag. 341. 65) NEUHOFF, Ann. 147, pag. 346. 66) JACKSON u. FIELD, Am. chem. Journ. 2, pag. 89. 67) C. SCHOTTEN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, pag. 27. 68) B. PRIEBS, Ann. 225, pag. 336. 69) R. MEYER u. R. BONER, Ann. 220, pag. 41. 70) L. CLAISEN, Ber. 12, pag. 630. 71) PH. BEDSON, Journ. chem. Soc. 37, pag. 92. 72) C. L. JACKSON u. J. F. WHITE, Am. chem. Journ. 2, pag. 316. 73) S. GABRIEL, Ber. 15, pag. 834. 74) C. L. JACKSON u. J. F. WHITE, Jahresber. 1880, pag. 482. 75) C. L. JACKSON u. LOWERY, Am. chem. Journ. 3, pag. 247. 76) GLASER u. RADZISZEWSKI, Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 142. 77) C. F. MABERG u. C. L. JACKSON, Am. chem. Journ. 4, pag. 102.

nur Hippursäure nachweisen. Hier also findet erst Oxydation zur Benzoësäure statt.

Ueber den Einfluss der Phenylessigsäure auf den Eiweisszerfall hat E. SALKOWSKI (27) Untersuchungen angestellt.

Salze. Die mit Alkalien gebildeten Salze sind in Wasser leicht löslich.

Calciumsalz, $(C_6H_5CH_2CO_2)_2Ca + 3H_2O$. Bildet Nadeln, die über Schwefelsäure 1 Mol. H_2O verlieren und leicht in Alkohol löslich sind (4).

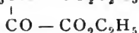
Bariumsalz, $(C_6H_5CH_2CO_2)_2Ba + 3H_2O$. Schmilzt bei 150° unter Verlust von $2\frac{1}{2}$ Mol. H_2O, ist bei 200° wasserfrei (22).

Bleisalz krystallisirt mit 1 Mol. H_2O (22).

Silbersalz bildet Blättchen.

Methylester, $C_6H_5CH_2CO_2CH_3$, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung der Säure erhalten, bildet eine schwache, aber angenehm riechende, bei 220° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·044 bei 16° (28).

Aethylester, $C_6H_5CH_2CO_2C_2H_5$ (28). Aus dem Kaliumsalz der Säure und Jodäthyl (29) oder aus Brombenzol und Chloressigester (2). Aus Benzylcyanid, wenn man in dessen erwärmte alkoholische Lösung Chlorwasserstoff einleitet (30). Bildet eine sehr angenehm riechende, bei 226° siedende Flüssigkeit. Siedep. corr. 229°, spec. Gew. = 1·0861 bei 16° (29). Bei Gegenwart von metallischem Natrium giebt er mit Oxalester den Phenyloxalessigester,



$C_6H_5CH - CO_2C_2H_5$ | $CO - CO_2C_2H_5$, dessen Bildung auf die Existenz einer unbeständigen Natriumverbindung, $C_6H_5CHNaCO_2C_2H_5$, zurückgeführt werden könnte (31). Beim Erwärmen mit Natrium entsteht ein öliger Körper $C_{18}H_{20}O_2$, neben Essigester, phenylessigsaurem Natrium und Wasserstoff. Die Verbindung $C_{18}H_{20}O_2$ siedet bei 250° unter 60 Millim. Druck, besitzt ein spec. Gew. von 1·0628 bei 20° und liefert beim Verseifen mit Kalilauge Phenylessigsäure (29).

Oxäthylaminester, $C_6H_5CH_2CO_2C_2H_4NH_2$, aus β-Bromäthylphenylacetamid durch Behandeln mit heisser Natronlauge erhalten. Sein Pikrat, $(C_7H_7CO_2C_2H_7NH_2)C_6H_3N_3O_7$, bildet kleine Blättchen vom Schmp. 137—138° (37).

Propylester, $C_6H_5CH_2CO_2C_3H_7$. Ist eine bei 238° siedende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1·0142 bei 18°. Erwärmen mit Natrium führt zum Essigsäurepropylester, phenylessig-

---

78) Dieselben, Am. chem. Journ. 2, pag. 253; Ber. 11, pag. 56. 79) AD. MÜLLER, Ber. 16, pag. 1619. 80) AD. MÜLLER, Ber. 16, pag. 2987. 81) BR. RADZISZEWSKI, Ber. 3, pag. 648. 82) S. GABRIEL u. O. BERGMANN, Ber. 16, pag. 2064. 83) H. SALKOWSKI, Ber. 17, pag. 504. 84) E. BAMBERGER, Ber. 19, pag. 2635. 85) S. GABRIEL, Ber. 14, pag. 2341. 86) A. PURGOTTI, Ber. 24 Ref., pag. 368; Gazz. chim. 20, pag. 593. 87) W. PERKIN, Ber. 16, pag. 341. 88) J. HECKMANN, Ann. 220, pag. 134. 89) S. GABRIEL u. R. MEYER, Ber. 14, pag. 823. 90) S. GABRIEL, Ber. 16, pag. 520. 91) CZUMPELIK, Ber. 3, pag. 472. 92) P. FRIEDLÄNDER, Ber. 17, pag. 236. 93) P. FRIEDLÄNDER u. J. MÄHLY, Ann. 229, pag. 229. 94) J. TRAUBE, Ber. 15, pag. 2121. 95) O. STÖCKENIUS, Ber. 11, pag. 2002; Jahresber. 1878, pag. 778. 96) F. TIEMANN, Ber. 13, pag. 383. 97) A. ELBERS, Ann. 272, pag. 344. 98) F. TIEMANN u. L. FRIEDLÄNDER, Ber. 13, pag. 1967. 99) C. SCHOTTEN, Zeitschr. f. physiol. Chem. 8, pag. 66. 100) L. PLÖCHL, Ber. 13, pag. 2120. 101) F. TIEMANN u. R. PIEST, Ber. 14, pag. 1982. 102) F. TIEMANN u. R. PIEST, Ber. 15, pag. 2028. 103) C. O. CECH, Ber. 11, pag. 246. 104) S. GABRIEL, Ber. 15, pag. 1992. 105) L. PLÖCHL u. W. LOË, Ber. 18, pag. 1179. 106) P. PETRENKO-KRITSCHENKO, Ber. 25, pag. 2240. 107) PH. BEDSON Ber. 10, pag. 1658. 108) J. PLÖCHL u. W. LOË, Ber. 18, pag. 1179. 109) PAPILSKY, Jahresber. 1880, pag. 856. 110) H. V. FROST, Ann. 250, pag. 163.

saurem Natrium und einem Körper $C_{22}H_{20}O_2$, welcher ein bei 335° unter 50 Millim. Druck siedendes Oel darstellt. Dasselbe giebt bei weiterer Einwirkung von Natrium eine aus Ligroïn in Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{24}H_{20}O_3$, welche bei 170° schmilzt und ein spec. Gew. von 1·039 bei 17° besitzt, unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, fast unlöslich in Alkohol und Aether ist (29).

Isobutylester, $C_6H_5CH_2CO_2C_4H_9$. Siedet bei 247° (29).

Benzylester, $C_6H_5CH_2CO_2 \cdot CH_2C_6H_5$. Hellgelbe Flüssigkeit vom Siedep. 317—319° und spec. Gew. 1·101, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist (24).

Phenylessigsäurechlorid, $C_6H_5CH_2COCl$ (5, 32).

Darstellung. In eine abgekühlte Lösung von 25 Grm. Phenylessigsäure in 50 Grm. trocknem Chloroform fügt man auf einmal die äquivalente Menge Phosphorpentachlorid hinzu und erwärmt am Rückflusskühler bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung. Hierauf destillirt man unter stark vermindertem Druck erst Chloroform und Phosphoroxychlorid, dann das Chlorid ab (13).

Farblose, unter 17 Millim. Druck bei 102·5° siedende Flüssigkeit. Siedep. unter 12 Millim Druck 95·4–95·8°. Spec. Gew. 1·16817 bei $d2/4°$ (13). Liefert mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Desoxybenzoïn.

Phenylessigsäureanhydrid, $(C_6H_5CH_2CO)_2O$, wird erhalten, wenn man molekulare Mengen phenylessigsauren Silbers mit einer ätherischen Lösung des Chlorids mehrere Stunden lang am Rückflusskühler kocht. Krystalle vom Schmp. 72·5°, welche man am besten durch Lösen in wenig Benzol und Vermischen der Lösung mit Petroläther rein erhält (13).

Phenylessigsäureamid, Phenylacetamid, $C_6H_5CH_2CONH_2$. Entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phenylessigsäurechlorid (5); beim Erhitzen des Phenylessigsäureäthylesters mit Ammoniak auf 140—150° (33), des Benzylcyanids mit der äquivalenten Menge Wasser auf 250—260° (33) oder einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat am Rückflusskühler (34) und endlich mit quantitativer Ausbeute, wenn man Benzylcyanid in die berechnete Menge Schwefelsäure vom spec. Gew. 1·82 einträgt (41). Weisse, atlasglänzende Blätter oder Tafeln, welche bei 155—156° schmelzen, zwischen 280° und 300° sieden (40) und in kaltem Wasser, Benzol (35) oder Aether wenig, in heissem Wasser, Alkohol leicht löslich sind. Quecksilberoxyd wird von dem Amid gelöst, aus der Lösung krystallisirt eine feine Nadeln bildende Verbindung vom Schmp. 208° aus.

Diphenyldiacetamid, $(C_6H_5CH_2CO)_2NH$. Entsteht aus Phenylessigsäure und Acetonitril. Bei 192° schmelzende Krystalle (36).

β-Bromäthylphenylacetamid, $C_6H_5CH_2CONHC_2H_4Br$ (37). Aus Phenylacetylchlorid (1 Mol.) und Bromäthylaminbromhydrat (1 Mol.) beim Erwärmen auf 35—40° und heftigem Schütteln mit 2 Mol. Normalnatronlauge erhalten. Krystallisirt aus Benzol in kleinen, gezackten Blättern vom Schmp. 84 bis 85°, die in Chloroform, Alkohol und Essigester leicht löslich sind. Durch Lösung in heissem Wasser und sofortigem Zusatz von Natronlauge entsteht die

$$\text{Base: } \begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-N \end{matrix}\!\!\!>C-CH_2C_6H_5,\ \mu\text{-Benzyloxazolin.}$$

β-Brompropenylphenylacetamid, $C_6H_5CH_2CONHCH_2CHBrCH_3$ (37). Phenylacetylchlorid reagirt auf β-Brompropylamin unter teilweiser Verharzung. Zarte Nadeln (aus Ligroïn) vom Schmp. 45—46°. Es ist ziemlich unbeständig, liefert ein schwer lösliches Pikrat und Platindoppelsalz. Mit Natronlauge geht es in ein Oel, wahrscheinlich die Oxazolinbase über.

γ-Brompropylphenylacetamid, $C_6H_5CH_2CONH \cdot CH_2CH_2CH_2Br$. Krystallisirt aus Ligroïn in zarten, büschelförmig gruppirten Nädelchen vom Schmp. 43—44°. Liefert, mit wässrigem oder alkoholischem Kali gekocht, das μ-Benzylpentoxazolin, $CH_2<{CH_2-O \atop CH_2-N}>C-C_7H_7$ (37).

Monophenylacetyltoluylendiamin, $C_6H_5CH_2CONHC_6H_3<{NH_2 \atop CH_3}$ (39). Entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung der Bi-Verbindung. Kleine, feine Nadeln vom Schmp. 194—195°. Leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

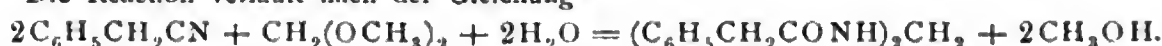
Biphenylacetyltoluylendiamin, $(C_6H_5CH_2CO\overset{3\cdot4}{N}H)_2C_6H_3\overset{1}{C}H_3$ (39), entsteht aus o-Toluylendiamin und Phenylacetylchlorid beim Vermischen ihrer trocknen Benzollösungen. Bildet aus heissem Alkohol lange, seideglänzende, weisse Nadeln, die bei 174—176° schmelzen, in heissem Alkohol und Benzol leicht, in Aether und Ligroïn kaum löslich sind.

Condensationsprodukte von Phenylessigsäureamid mit Aldehyden.

Methylendiphenyldiacetamid, $(C_6H_5CH_2CONH_2)_2CH_2$.

Darstellung. 1 Thl. Methylal und 3 Thle. Benzylcyanid werden erst mit einem Gemisch gleicher Volumen Eisessig und concentrirter Schwefelsäure, dann mit Schwefelsäure allein unter beständigem Umschütteln erhitzt, und nach 2—3stündigem Stehenlassen in Wasser gegossen.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung



$$2C_6H_5CH_2CN + CH_2(OCH_3)_2 + 2H_2O = (C_6H_5CH_2CONH)_2CH_2 + 2CH_3OH.$$

Kleine Nadeln vom Schmp. 205°, welche unzersetzt destillirbar sind, sich in Wasser kaum, in Aether und Ligroïn schwer, leichter in Schwefelkohlenstoff lösen und aus heissem Alkohol oder Eisessig leicht umkrystallisirt werden können. Erhitzen mit Salzsäure oder alkoholischer Kalilauge führt zur Phenylessigsäure; mit verdünnter Schwefelsäure und Braunstein entsteht die theoretische Menge Phenylessigsäureamid (38).

Aethylidenphenylacetamid, $(C_6H_5CH_2CONH)_2CH \cdot CH_3$. Wird gewonnen aus Phenylacetamid und reinem Acetaldehyd, wenn man der Suspension 2—3 Tropfen concentrirte HCl hinzufügt. Krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen, stark verfilzten, wolligen Nadeln, welche bei 227—228° schmelzen, in heissem Wasser und in Aether wenig löslich sind. Kochen mit verdünnter, ein wenig Alkohol enthaltender Salzsäure zersetzt die Verbindung schon nach 10 Minuten vollständig. Verdünnte Natronlauge dagegen wirkt nicht ein (33).

Trichloräthylidendiphenyldiacetamid, $(C_6H_5CH_2CONH)_2CHCCl_3$. Aus Benzylcyanid und Chloral auf dieselbe Weise wie die Methylenverbindung dargestellt. Kleine, weisse Nadeln, die beim Erhitzen unzersetzt sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Verhalten gegen Lösungsmittel und verseifende Reagentien wie bei der Methylenverbindung (38).

Phenylessigsäurediäthylamid, $C_6H_5CH_2CON(C_2H_5)_2$. Aus Phenylacetylchlorid und Dimethylamin in verdünnter ätherischer Lösung bereitet. Bildet ein schwach gelblich gefärbtes, bei 295—297° (corr.) siedendes Oel, das nach längerem Stehen zu perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 86° erstarrt (42).

Phenylessigsäureanilid, $C_6H_5CH_2CONHC_6H_5$ (43). Man kocht Phenylessigsäure mit der berechneten Menge Anilin einen halben Tag am Rückflusskühler. Reinigung mit Thierkohle (44). Entsteht ferner aus Desoxybenzoïn durch Umlagerung beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid (44). Platte, glänzende Nadeln vom Schmp. 117° (43).

Phenylessigsäurediphenylamid, $C_6H_5CH_2CON(C_6H_5)$. Aus dem Chlorid der Phenylessigsäure und Diphenylamin. Gelblich gefärbte, seideglänzende Nädelchen vom Schmp. 72° (42).

Phenylessigsäure-p-toluid, $C_6H_5CH_2CONHC_6H_4CH_3$. Beim Erwärmen von Phenylessigsäureamid und p-Toluidin auf 160—180° bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung. Durchsichtige Blättchen vom Schmp. 135—136°, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind (41).

Phenylessigsäurephenylhydrazid, $C_6H_5CH_2CONHNHC_6H_5$. Aus dem Amid und Phenylhydrazin bei 120—130° unter Ammoniakabspaltung. Farblose Täfelchen, welche bei 175—176° schmelzen, leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Alkohol und unlöslich in Aether und Benzol sind (41).

Phenacetursäure, $C_6H_5CH_2CONHCH_2CO_2H$. Vorkommen. Die Phenacetursäure ist regelmässig im Pferdeharn enthalten. Aus 5 Litern Harn können etwa 4 Grm. reine Säure gewonnen werden (45). Sie entsteht aus der Phenylessigsäure beim Durchgange durch den Organismus. (Versuch an Hunden ausgeführt) (46). Beim Menschen konnte Hotter nur Hippursäure nachweisen (47). Bildung aus Phenylessigsäurechlorid und Glycocoll (47, 48).

Darstellung. Man fügt dem auf — 15° abgekühlten Phenylessigsäurechlorid (15·5 Grm.) unter Schütteln und starker Kühlung eine stark alkalisch gemachte, gesättigte, durch Eis gekühlte Lösung von 8 Grm. Glycocoll nach und nach hinzu, löst in 16 Grm. Natronlauge und fällt durch Salzsäure (47). Das gefällte Säuregemisch wird getrocknet und mit Aether ausgezogen, wobei Phenylessigsäure in Lösung geht. Die zurückbleibende Phenacetursäure wird nach Entfärbung durch Thierkohle aus Wasser, Alkohol, oder Essigäther umkrystallisirt.

Die Phenacetursäure krystallisirt in weissen, zusammengelegten Blättchen oder würfelähnlichen Krystallen, welche bei 143° schmelzen und bei 190° sich zersetzen. Sie sind sehr schwer löslich in Aether, schwer in kaltem Wasser, heissem Benzol und Chloroform, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Essigäther (42). 1 Thl. Phenacetursäure löst sich in 136 Thln. Wasser von 11 bis 12°. Sie zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Glycocoll und Phenylessigsäure.

Salze. Calciumsalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca + 2H_2O$. Glänzende, weisse Blättchen, welche ihr Krystallwasser bei 140—150° verlieren. 1 Thl. des wasserfreien Salzes löst sich in 31·56 Thln. Wasser von 11·2° (47).

Silbersalz, $C_{10}H_{10}NO_3Ag$. Amorpher, allmählich krystallinisch werdender, schwer löslicher Niederschlag (46, 47).

Kupfersalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Cu + H_2O$. Grünlich blaue Blättchen, welche bei 105° wasserfrei werden (47) und ziemlich schwer löslich in Wasser sind (46).

Bleisalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Pb + H_2O$. Lang gestreckte, in heissem Wasser schwer lösliche Prismen.

Zinksalz, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Zn$. Rhombenförmige Platten, in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

Methylester, $C_{10}H_{10}NO_3CH_3$. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl in methylalkoholisher Lösung erhalten. Lange, feine Nadeln vom Schmp. 86·5°, welche sehr leicht in heissem Alkohol und Chloroform, leicht löslich in warmem Aether und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff sind (47).

Aethylester, $C_{10}H_{10}NO_3C_2H_5$. Lange, breite Prismen vom Schmp. 79°. Darstellung und Löslichkeitsverhältnisse wie beim Methylester (47).

Normalpropylester. Bildet aus Wasser breite, rechteckige Blätter vom Schmp. 31° (47).

Phenacetursäureamid (47), $C_6H_5CH_2CONHCH_2CONH_2$. Entsteht beim Uebergiessen des Methylesters, 1 Thl., mit concentrirtem, wässrigem Ammoniak (4—5 Thle. vom spec. Gew. 0·884 = 36 % NH_3), Stehenlassen in ver-

schlossenem Gefäss. Sechsseitige, perlmutterglänzende Tafeln vom Schmp. 174°, welche unlöslich in kaltem Aether und Benzol, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol sind. Bildet eine Quecksilberverbindung, $(C_{10}H_{11}N_2O_2)_2Hg$, feine Nädelchen, die in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heissem Wasser und Alkohol löslich sind.

Phenaceturylamidoessigsäure, $CO_2H-CH_2NH[COCH_2NH(COCH_2C_6H_5)]$. Entsteht als Nebenprodukt bei der Synthese der Phenacetursäure und findet sich in den Mutterlaugen derselben. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus starkem Alkohol, zuletzt aus 20proc. Alkohol wird sie von der Phenacetursäure befreit und stellt dann sehr dünne, silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 173—174° dar, unlöslich in Aether, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und wässrigem Alkali.

Ditoluyldiamidobrenztraubensäure, $(C_6H_5CH_2CONH)_2C{<}{CH_3 \atop CO_2H}$. Durch allmähliches Eintragen von 2 Mol. Benzylcyanid in eine Auflösung von 1 Mol. Brenztraubensäure in concentrirte Schwefelsäure erhalten. Aufgiessen des Reactionsproduktes auf Eis. Farblose, vierseitige Tafeln vom Schmp. 145°, unlöslich in kaltem Wasser, kaum löslich in heissem Wasser, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Aether, ziemlich leicht in heissem Aceton. Kochen mit Kalilauge spaltet in die Componenten (49).

Phenylessigsäurenitril, Benzylcyanid, $C_6H_5CH_2CN$. Findet sich im ätherischen Oele der Kapuzinerkresse, *Tropaeolum majus* (50), und der Gartenkresse, *Lepidum sativus* (51). Es entsteht aus Benzylchlorid beim Kochen mit Cyankalium (1, 10, 52), und bei der Destillation von Kaliumbenzylsulfonat mit Cyankalium (53). Zur Darstellung siehe Darstellung der Phenylessigsäure pag 208 (10). Das Nitril ist eine wasserhelle, schwach, aber eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 231·7° siedet (corr.) (51). Siedep. bei 12 Millim. Druck 107—107·4° (13). Spec. Gew. = 1·0155 bei 8° (52) oder 1·0146 bei 18° (51). Geht beim Auflösen in der äquivalenten Menge concentrirter Schwefelsäure quantitativ in das Amid (41, 55), beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in die Phenylessigsäure (9, 11) über. Mit Schwefelwasserstoff vereinigt es sich zu Phenylessigsäurethioamid. Reduction mit Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung führt zum Phenyläthylamin, $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$, und der secundären und tertiären Base (33). Brom wirkt ein unter Bildung von Phenylbromacetonitril, $C_6H_5CHBrCN$, und eines Dibromids, $C_8H_7NBr_2$ (54).

Phenylbromacetimidbromid, $C_8H_7NBr_2 = C_6H_5CHBrC(NH)Br$ (54). Erhalten beim Erhitzen von gleichen Molekülen Benzylcyanid und Brom auf 120—130°. Ausfällen mit Aether. Farblose Krystalle, welche in den meisten Lösungsmitteln äusserst schwer, am leichtesten noch in kochendem Eisessig löslich sind. Durch Wasser wird es schon bei gelindem Erwärmen unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bromammonium zersetzt. Auch heisser Alkohol oder kalte Kalilauge oder Ammoniak wirken spaltend. Gegen concentrirte Salzsäure und Eisessig ist es selbst in der Siedehitze beständig. Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150° wird Mandelsäure gebildet.

Kyanbenzin, $(C_8H_7N)_3$. Bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Benzylcyanid entsteht Benzacin und neben anderen Produkten in geringer Menge Kyanbenzin. Beim Behandeln des Reactionsproduktes mit heissem Alkohol erhält man zuerst Krystalle von Kyanbenzin und dann solche von Benzacin. Wird auch in geringer Menge bei der Darstellung von Benzylcyanid aus Benzylchlorid und alkoholischem Cyankalium erhalten (57). Krystallisirt aus Eisessig in feinen

Nadeln vom Schmp. 221° (57), fast unlöslich in kaltem, wenig leichter in heissem Alkohol und kaltem Eisessig, leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Benzacin, $C_{32}H_{27}N_2O$ (57). Vergl. Kyanbenzin. Bildet rhomboëdrische Krystalle oder hexagonale Tafeln vom Schmp. 150°.

Phenylessigsäureïmidoäthyläther, $C_6H_5CH_2C(NH)OC_2H_5$. Wird erhalten, wenn man in das gut gekühlte Gemisch gleicher Moleküle absoluten Alkohols und Benzylcyanids trocknes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung einleitet, und dann das verschlossene Gefäss stehen lässt. Die an der Luft stark rauchende Flüssigkeit ist eine Verbindung der Zusammensetzung $C_6H_5CH_2C{\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ -O\cdot C_2H_5\cdot HCl\\ \diagdown Cl\end{smallmatrix}}$. Dieselbe giebt, über Schwefelsäure und Natriumhydrat gebracht, Salzsäure unter Bildung langer, flacher Nadeln des salzsauren Imidoäthers ab, die mit absolutem Aether gewaschen werden. Durch Schütteln mit concentrirter Natronlauge und Aether wird der freie Amidoäther gewonnen (57). Derselbe stellt eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit dar, die sich beim Aufbewahren dunkel färbt, beim Destilliren in Benzylcyanid und Alkohol zerfällt, und beim Stehen Blättchen von α-Toluylsäureamid abscheidet. Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, nicht in Benzol und Aether. Es bildet ein in schönen Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz. Beim Erhitzen des freien Aethers mit der 4fachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler und Ueberführen des überschüssigen Anhydrids durch absoluten Alkohol in Essigäther entsteht das

Phenylacetimidoacetat, $C_6H_5CH_2C{\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!= NH\\ \diagdown OC_2H_3O\end{smallmatrix}}$ (57). Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zarten, weissen Nadeln vom Schmp. 129°, leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich.

Phenylacetamidin, $C_6H_5CH_2C{\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!= NH\\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}}$. Bildet sich beim Behandeln des Phenylacetthiamids mit alkoholischem Ammoniak und Quecksilberchlorid (59), oder beim Stehenlassen des Reactionsproduktes von Benzylcyanid, alkoholischem Ammoniak und Schwefelwasserstoff an der Luft, wobei das unterschwefligsaure Amidin entsteht (33, 62)]. Trägt man in eine concentrirte absolut alkoholische Lösung von Ammoniak das salzsaure Salz des Phenylacetimidoäthers ein, so scheidet sich zunächst Salmiak ab, welcher nach längerem Stehen und häufigem Umschütteln wieder verschwindet, indem Umsetzung in salzsaures Phenylacetamidin stattgefunden hat. Lange, flache Nadeln der Zusammensetzung $C_6H_5CH_2CNH\cdot NH_2\cdot HCl + H_2O$, welche in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Durch Verreiben mit concentrirter Natronlauge unter Kühlung, Trocknen des Gemenges von Chlornatrium und freien Amidins und Ausziehen mit wasserfreiem Benzol erhält man das freie Phenylacetamidin. Dasselbe krystallisirt aus trocknem Benzol in glänzenden, flachen Nadeln und Blättchen vom Schmp. 108—112° (58), 116—117·5° (59), welche in Wasser und Alkohol leicht, schwieriger in Aether und Benzol löslich sind und einen laugenhaften Geschmack besitzen. Reactionen mit Metallsalzen (59). Platindoppelsalz bildet lange, flache Nadeln. Mit Essigsäureanhydrid liefert das Amidin je nach den Bedingungen die Verbindung $C_6H_5CH_2C{\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!= NH\\ \diagdown OC_2H_3O\end{smallmatrix}}$ oder Diacetylamidin, $C_6H_5CH_2C{\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!= NC_2H_3O\\ \diagdown NHC_2H_3O\end{smallmatrix}}$. Letzteres bildet kleine, viereckige, glänzende Tafeln vom Schmp. 172—173°, schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser (58).

Salze. Essigsaures Phenylacetamidin, $C_7H_7C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}\cdot C_2H_4O_2$. Weisse, concentrisch gruppirte, luftbeständige Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind (59).

Schwefelsaures Phenylacetamidin, saures Salz, $C_8H_{10}N_2\cdot H_2SO_4$. Dicke, wasserklare, zerfliessliche Tafeln (59).

Nitrat, $C_8H_{10}N_2HNO_3$. Dünne, gestreifte Blätter oder aneinander gereihte Nadeln (59).

Oxalate. Die freie Base bildet in alkoholischer Lösung mit Oxalsäure einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der sich bei weiterem Zusatz von Oxalsäure unter Bildung des sauren Salzes wieder löst (59).

Normales Oxalat, $(C_8H_{10}N_2)_2C_2O_4H_2$. Weisse Prismen oder spitze Nadeln (aus Wasser), kubische Kryställchen (aus Alkohol) (59).

Saures Oxalat, $C_8H_{10}N_2\cdot C_2O_4H_2$. Weisse, verfilzte Nadeln (59).

Dimethylphenylacetamidin, symmetrisches, $C_6H_5CH_2C\begin{smallmatrix}\diagup NCH_3 \\ \diagdown NHCH_3\end{smallmatrix}$. Aus Phenylacetimidoäther und Methylamin. Ist eine ölige, nach längerer Zeit krystallinisch erstarrende Base. Bildet ein in glasglänzenden, sechseckigen Säulen krystallisirendes Chlorhydrat und ein aus kleinen, glänzenden Krystallen bestehendes Platindoppelsalz (58).

Dimethylphenylacetamidin, unsymmetrisches, $C_6H_5CH_2C\begin{smallmatrix}\diagup NH \\ \diagdown N(CH_3)_2\end{smallmatrix}$. Aus dem Imidoäther und Dimethylamin. Sein salzsaures Salz bildet ein nach längerem Stehen erstarrendes Oel, sein Platindoppelsalz kleine, federfahnenartig gruppirte, in Wasser schwer lösliche Nädelchen (58).

Diäthylphenylacetamidin. Aus dem Imidoäther und Aethylamin. Ist ölig und bildet ein nur öliges Chlorhydrat und Platindoppelsalz.

Monophenylphenylacetamidin, $C_6H_5CH_2C\begin{smallmatrix}\diagup NC_6H_5 \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$. Aus Benzylcyanid und salzsaurem Anilin bei eintägigem Erhitzen auf 220—240°. Entsteht beim Erhitzen von Phenylessigsäurethiamid mit salzsaurem Anilin am Rückflusskühler. Nach 2 Stunden wird in vielem warmem Wasser gelöst und mit Ammoniak ausgefällt. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nädelchen, welche, vorsichtig erhitzt, sublimiren, und dann den Schmp. 128—129° zeigen.

Diphenylphenylacetamidin, $C_6H_5CH_2C\begin{smallmatrix}\diagup NC_6H_5 \\ \diagdown NHC_6H_5\end{smallmatrix}$. Aus 1 Mol. Phenylacetimidoäther und 3 Mol. Anilin beim Erwärmen in absolut alkoholischer Lösung auf 60°. Aus dem mehrere Tage stehengelassenen Gemisch hinterbleibt beim Eindampfen ein Harz, das durch wiederholtes Ausziehen mit siedendem Wasser ein weisses Pulver von Diphenylphenylacetamidin hinterlässt. Krystallisirt aus Alkohol in flachen Nadeln oder Blättern vom Schmp. 107—108°. Das Platindoppelsalz bildet kleine, in Alkohol schwer, in Wasser nahezu unlösliche Blättchen (58).

Monotolylphenylacetamidin, $C_6H_5CH_2C\begin{smallmatrix}\diagup NC_7H_7 \\ \diagdown NH_2\end{smallmatrix}$. Aus Benzylcyanid oder Phenylessigsäurethiamid und Toluidinchlorhydrat bei 6stündigem Erhitzen auf 220°. Schief abgeschnittene, dicke Prismen oder längliche Tafeln vom Schmp. 118—119°, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Chlorhydrat, $C_{15}H_{16}N_2\cdot HCl$. Kleine, rundliche, unvollkommene Kryställchen, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich.

Nitrat. Lange, weisse Nadeln. In Alkohol leicht löslich, durch Aether nicht fällbar, in reinem Aether wenig löslich.

Saures Oxalat. Kleine Nädelchen, in Wasser wenig, in heissem Alkohol leicht löslich (59).

Phenyläthenylamidoxim (60), $C_6H_5CH_2C\begin{smallmatrix}\nearrow NOH\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$. Zur Darstellung wird Benzylcyanid in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge wässrigem Hydroxylaminchlorhydrat versetzt und soviel kohlensaures Natron hinzugesetzt, als zur Bindung der Salzsäure erforderlich ist. Das Gemisch wird 36—48 Stunden bei einer Temperatur von 40—50° sich selbst überlassen. Die filtrirte Lösung wird bei etwa 40 Millim. Druck und einer Temperatur von 35—40° so weit verdunstet, bis sich das Amidoxim als später erstarrende Oelschicht abscheidet. Die Trennung von noch anhaftendem Cyanid geschieht durch wiederholtes Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn (60).

Dünne, prismatische Stäbchen (aus verdünntem Alkohol) vom Schmp. 67°, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser. Giebt sowohl mit Säuren als mit Alkalien Salze und bildet mit FEHLING'scher Lösung ein blaugrünes Kupfersalz. Eisenchlorid färbt tiefroth.

Chlorhydrat, $C_8H_{10}N_2O\cdot HCl$. Flache, weisse, glasartige Prismen vom Schmp. 115° (60).

Aethyläther, $C_7H_7C\begin{smallmatrix}\nearrow NOC_2H_5\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$. Aus dem Natriumsalz und Jodäthyl, indem man die absolut alkoholische Lösung der Base mit den berechneten Mengen Natriumalkoholat und Jodäthyl am Rückflusskühler 3 Stunden lang digerirt. Nach dem Verdunsten des Alkohols nimmt man mit Aether auf und schüttelt mit Natronlauge aus. Der Aether krystallisirt aus Alkohol in flachen Prismen vom Schmp. 58°, leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser.

Benzyläther, $C_7H_7\begin{smallmatrix}\nearrow NOC_7H_7\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$. Compakte Prismen vom Schmp. 55° (60).

Acetylverbindung, $C_6H_5CH_2\begin{smallmatrix}\nearrow NO\cdot COCH_3\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$. Aus dem Amidoxim und Essigsäureanhydrid. Ausschütteln der ätherischen Lösung mit Natriumcarbonat. Krystallisirt aus Alkohol in stäbchenartigen Krystallen, welche bei 124° schmelzen und in Alkohol, Benzol, Chloroform leicht löslich sind, weniger leicht in Aether, nicht in Wasser. Die Verbindung hat schwach basische Eigenschaften. Ebenso verhält sich die

Benzoylverbindung, $C_7H_7C\begin{smallmatrix}\nearrow NOC_7H_5O\\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$. Aus dem Amidoxim und Benzoylchlorid. Prismatische Stäbchen vom Schmp. 144°.

Phenyläthenylphenyluramidoxim, $C_6H_5CH_2C\begin{smallmatrix}\nearrow NOH\\ \searrow NHCONHC_6H_5\end{smallmatrix}$. Aus dem Amidoxim in Chloroformlösung und Phenylcyanat beim Kochen am Rückflusskühler erhalten. Bildet aus Alkohol weisse, silberglänzende, bei 123° schmelzende Blättchen, die in organischen Lösungsmitteln leicht, nicht in Wasser löslich sind (60).

Aethyläther, $C_7H_7C\begin{smallmatrix}\nearrow NOC_2H_5\\ \searrow NHCONHC_6H_5\end{smallmatrix}$ (61). Entsteht aus dem Phenyläthenylamidoximäthyläther und Phenylcyanat. Feine Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 148°, die in Wasser unlöslich sind, löslich in Salzsäure, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Phenyläthenylazoximäthenyl (60), $C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow NO \searrow\\ \searrow N \nearrow\end{smallmatrix}C\cdot CH_3$. Aus dem Acetylphenyläthenylamidoxim durch Kochen mit Wasser erhalten. Gelbbraunes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Oel vom Siedep. 262°.

Phenyläthenylazoximbenzenyl, $C_6H_5CH_2C\begin{smallmatrix}\nearrow NO \searrow\\ \searrow N \nearrow\end{smallmatrix}CC_6H_5$. Durch Kochen des Benzoylazoxims mit Wasser erhalten. Mit Wasserdämpfen flüchtiger, aus verdünntem Alkohol weisse Nadeln bildender Körper neutraler Reaction und vom Schmp. 82°. In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, unlöslich in Wasser.

Phenyläthenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure,



Entsteht beim Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen Phenyläthenylamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid. Aus der Lösung des Reactionsproduktes in Natronlauge fällt Salzsäure die Säure krystallinisch. Bildet aus verdünntem Alkohol prismatische Stäbchen, welche bei 59—60° schmelzen. Kupfersulfat fällt ein blaugrünes Kupfersalz, Silbernitrat ein weisses Silbersalz (61).

Phenylessigsäurethiamid, Phenylacetthiamid, Thio-α-Toluylsäureamid, $C_6H_5CH_2CS \cdot NH_2$.

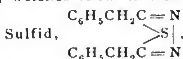
Darstellung. Man leitet durch ein Gemisch von 200 Grm. Benzylcyanid, 500 Grm. Alkohol und 45 Grm. alkoholischem Ammoniak mehrere Tage lang einen Strom von Schwefelwasserstoff und überlässt dann die Flüssigkeit unter Luftabschluss einige Wochen lang sich selbst. Beim Eindampfen oder Eintragen der Flüssigkeit in Wasser scheidet sich das Thiamid aus.

Aus Alkohol krystallisirt es in farblosen, rhombischen Tafeln oder Prismen, welche bei 97·5—98° schmelzen, wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Bei der Destillation zerfällt es in Benzylcyanid und Schwefelwasserstoff. Verdünnte Salzsäure spaltet in Phenylessigsäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Kalilauge regenerirt Benzylcyanid (33). Ammoniak wirkt entschwefelnd unter Bildung des Amids. Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid und Bleiacetat, dagegen Schwefelwasserstoff entziehend, es entsteht das Cyanid. Nascirender Wasserstoff, durch Zink und Salzsäure erzeugt, liefert Phenylessigäther und Schwefelwasserstoff. Bei Behandlung einer alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam, welche durch Essigsäure stets neutral gehalten wird, entsteht das Phenyläthylamin, $C_6H_5C_2H_4 \cdot NH_2$, neben der Verbindung $C_{24}H_{27}NS_2$. Mit Jod in alkoholischer Lösung entsteht der Körper $C_{16}H_{14}N_2S$, mit Anilinchlorhydrat das Phenylacetphenylamidin (33).

Phenyläthenylimidothiomethyläther (63), $C_6H_5CH_2C\begin{smallmatrix}NH\\SCH_3\end{smallmatrix}$. Sein Jodhydrat bildet sich bei Vereinigung des Thiamids mit Jodmethyl und bildet Krystalle vom Schmp. 138—139°. Beim Schütteln mit frisch gefälltem Chlorsilber entsteht daraus das Chlorhydrat, welches ein in gelben Blättchen krystallisirendes Platindoppelsalz liefert. Der freie Aether ist sehr unbeständig, er zerfällt leicht in Benzylcyanid und Methylmercaptan.

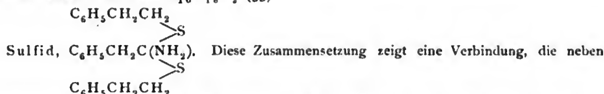
Phenyläthenylimidothioäthyläther, $C_6H_5CH_2C\begin{smallmatrix}NH\\SC_2H_5\end{smallmatrix}$. Aus dem Thiamid und Bromäthyl entsteht sein Bromhydrat. Lange, weisse, sehr zersetzliche Nadeln vom Schmp. 129·5—130·5°. Mit Jodäthyl gewinnt man sein Jodhydrat. Braungelbe, in Alkohol und Wasser leicht lösliche, in Aether nicht lösliche Prismen vom Schmp. 115—116°. Das Chlorhydrat erhält man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Benzylcyanid und Aethylmercaptan. Es stellt Prismen vom Schmp. 118—121° dar. Das daraus gewonnene Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{13}NS \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet rhombische, oft prismatisch verlängerte Blättchen vom Schmp. 130°.

Der freie Aether, aus den Salzen durch Natronhydrat abgeschieden, ist ein Oel, welches leicht in Benzylcyanid und Mercaptan zerfällt (64).

Sulfid, 

. Diese Verbindung entsteht beim Eintragen von Jod in eine heisse, alkoholische Lösung des Phenylessigsäurethiamids. Sie krystallisirt aus Aether in kleinen,

bei 41—42° schmelzenden Krystallen, die sehr leicht in Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser löslich sind. Sehr beständig gegen Säuren. Liefert mit Zink und Salzsäure die Base $C_{10}H_{18}N_2$ (33).



Sulfid, $C_6H_5CH_2CH_2{>}S$, $C_6H_5CH_2C(NH_2)$, ${>}S$, $C_6H_5CH_2CH_2$. Diese Zusammensetzung zeigt eine Verbindung, die neben



Phenyläthylamin entsteht, wenn das Thioamid in alkoholischer, durch Essigsäure neutral gehaltener Lösung mit Natriumamalgam reducirt wird. Sie krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in rhombischen Tafeln vom Schmp. 107·5—108°, die sich wenig in Wasser und Alkohol, etwas leichter in Aether, sehr leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen. Beim Erwärmen mit Kalilauge spaltet sich NH_3 und H_2S ab (33).

Säure, $C_8H_{11}O_3P$. Entsteht beim Erhitzen von Phenylessigsäure mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure auf 200°. Bildet aus Wasser kleine, bei 135—136° schmelzende Nadeln. Ihr Bariumsalz, $C_8H_9O_3PBa$, und Calciumsalz krystallisiren mit 2 Mol. H_2O und sind in Wasser fast unlöslich, werden bei 200° noch nicht wasserfrei. Das Silbersalz, $C_8H_9O_3PAg_2$, schwärzt sich am Licht (22).

Substitutionsprodukte der Phenylessigsäure.

p-Chlorphenylessigsäure, $C_6H_4ClCH_2CO_2H$. Entsteht, wenn Phenylessigsäure mit Chlor im Sonnenlicht behandelt wird (28) oder wenn ihr aus p-Chlorbenzylchlorid und Cyankalium entstehendes Nitril mit Kali verseift wird (65). Aus p-Amidophenylessigsäure nach der SANDMEYER'schen Reaction (106). Sie bildet aus Wasser feine Nadeln, welche bei 105—106° (67) schmelzen. Nach JAKSON und FIELD liegt der Schmp. 103·5—104° (66). Leicht löslich in Benzol und Wasser, noch leichter in Alkohol und Aether.

Salze. Calciumsalz, $(C_8H_6ClO_2)_2Ca + H_2O$. Aus Alkohol krystallisirt zu erhalten (65).

Silbersalz, $C_8H_6ClO_2Ag$. Weisser, in Wasser schwer löslicher Niederschlag, der sich im Lichte schwärzt (65).

Amid, $C_6H_4ClCH_2CONH_2$. Aus dem Nitril durch Kochen mit einer ungenügenden Menge Natronlauge. Bildet aus Alkohol grosse, weisse Tafeln vom Schmp. 175°, die sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in heissem Wasser lösen (65).

Nitril, $C_6H_4ClCH_2CN$. Entsteht aus p-Chlorbenzylchlorid bei 5—6 stündigem Erhitzen mit Cyankalium und Alkohol auf 120—130° (65). Bildet ein Oel, aus dem sich nach längerem Stehen Krystalle vom Schmp. 29° abscheiden, welche leicht in Alkohol und Aether löslich sind (66).

Phenylchloressigsäure, $C_6H_5CHClCO_2H$. Sie bildet sich aus Mandelsäure, $C_6H_5CH(OH)CO_2H$, beim Erhitzen mit Salzsäure auf 140° (28); aus Phenylnitroäthylen beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° (68)

Zur Darstellung erhitzt man das Cyanhydrin des Benzaldehyds mit dem doppelten Volumen bei 0° gesättigter Salzsäure 2½ Stunden lang auf 130° (12, 69),



$$C_6H_5CH(OH)CN + HCl + H_2O = C_6H_5CHClCO_2H + NH_3.$$

Die von der Salmiaklösung getrennte Säure wird in kohlensaurem Natron gelöst und die Lösung des Natronsalzes durch Schütteln mit Aether vom Schmieren befreit. Die durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Säure wird aus kochendem Ligroïn umkrystallisirt (69).

Weisse, zu Warzen vereinigte stängelförmige Kryställchen vom Schmp. 78°, sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Ligroïn, leicht löslich in heissem Ligroïn. Reduction durch Natriumamalgam oder Zinkstaub und Ammoniak führt zur Mandelsäure. Ihre Salze sind sehr unbeständig.

Methylester, $C_6H_5CHClCOOCH_3$. Farbloses Oel vom Siedep. 248° (corr.), von eigenthümlich stechendem Geruch, welches auf der Haut heftiges Brennen erregt (69).

Phenyldichloressigsäure, $C_6H_5CCl_2CO_2H$. Entsteht beim Behandeln der Phenylchloressigsäure mit Chlor im Sonnenlicht (28). Kleine, zerfliessliche Würfel oder Tafeln vom Schmp. 50—55° (70), 69° (28), welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Aethylester, $C_6H_5CCl_2CO_2C_2H_5$. Entsteht aus Benzoylameisensäureester, $C_6H_5COCO_2C_2H_5$, beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid. Bildet ein bei 263—266° siedendes, angenehm riechendes Oel, welches schwerer als Wasser ist (70).

Bromphenylessigsäuren, $C_6H_4BrCH_2CO_2H$. Beim Behandeln der Phenylessigsäure mit Brom und Quecksilberoxyd entstehen gleichzeitig die Ortho- und die Parasäure, welche vermittelst ihrer Bariumsalze von einander getrennt werden können. Das Bariumsalz der Parasäure ist in Wasser schwerer löslich als das der Orthosäure (71).

o-Bromphenylessigsäure. Auch durch Verseifen ihres Nitrils zu erhalten (72). Bildet lange, flache Nadeln oder aus Eisessig monokline Krystalle vom Schmp. 103—104°, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff sowie in heissem Ligroïn, schwer in kaltem lösen. Liefert bei der Oxydation o-Brombenzoësäure.

Salze. Calciumsalz, $(C_8H_6BrO_2)_2Ca$. In Wasser sehr leicht lösliche Nadeln (72). Das Bariumsalz krystallisirt nicht.

Silbersalz, $C_8H_6BrO_2Ag$. Ein aus kleinen Nadeln bestehender weisser Niederschlag (72).

Nitril, $C_6H_4BrCH_2CN$. Aus o-Brombenzylbromid und Cyankalium. Nicht erstarrendes Oel (72).

m-Bromphenylessigsäure. Wird erhalten aus m-Brom-p-Amidophenylessigsäure durch Eliminirung der Amidogruppe vermittelst alkoholischem Aethylnitrits. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wird der Alkohol verjagt und das Reactionsprodukt mit Wasser gekocht. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt die Säure in seideglänzenden, asbestartigen Nadeln vom Schmp. 100—100·5°, die sich in allen üblichen Lösungsmitteln lösen. Die Oxydation führt zu m-Benzoësäure (73).

Nitril, $C_6H_4CH_2CN$. Aus m-Brombenzylbromid und Cyankalium. Bildet ein Oel (74).

p-Bromphenylessigsäure (28, 71). Darstellung siehe oben. Durch Verseifung ihres Nitrils beim Erhitzen mit HCl auf 100° im zugeschmolzenen Rohr erhalten (75). Bildet lange Nadeln, die bei 114° schmelzen und in kleinen Tafeln sublimiren. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Geht bei der Oxydation in die p-Brombenzoësäure über (75).

Salze. Calciumsalz und Bariumsalz sind in Wasser leicht löslich. Kupfersalz, $(C_8H_6BrO_2)_2Cu$. Blaugrüner, flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Silbersalz, $C_8H_6BrO_2Ag$. Weisser, in Wasser unlöslicher, käsiger Niederschlag (75).

Nitril, $C_6H_4BrCH_2CN$. Aus p-Brombenzylbromid und Cyankalium. Bildet Krystalle vom Schmp. 47°, die in Wasser unlöslich, in Alkohol etwas, in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind (75).

Phenylbromessigsäure, $C_6H_5CHBrCO_2H$. Entsteht, wenn man auf Phenylessigsäure Brom bei 150° einwirken lässt (76) oder wenn man Mandelsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 120—130° erhitzt (28). Sie krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grossen, monoklinen Krystallen, welche bei 83—84° schmelzen. Durch Natriumamalgam wird sie in Phenylessigsäure, durch wässriges Alkali in Mandelsäure und durch alkoholisches Alkali in Aethylmandelsäure übergeführt. Beim Behandeln ihres Aethylesters mit alkoholischem Cyankalium

entsteht der Dibenzyldicarbonsäureester, $C_{16}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$, mit Natrium der Diphenylmaleïn- und Diphenylfumarsäureester, $\begin{matrix} C_6H_5CCO_2C_2H_5 \\ \Vert \\ C_6H_5CCO_2C_2H_5 \end{matrix}$ (76).

Nitril, $C_6H_5CHBrCN$ (54). Erhitzt man gleiche Moleküle Benzylcyanid und Brom auf 120—130°, so erhält man der Hauptmenge nach das Phenylbromacetonitril, in geringer Menge einen Körper der Zusammensetzung $C_6H_5CHBrC\genfrac{}{}{0pt}{}{=NH}{\diagdown Br}$, Phenylbromacetimidbromid, welche durch Aether geschieden werden. Ersteres geht in den Aether und hinterbleibt nach dem Abdestilliren desselben als ein Oel, welches nicht weiter gereinigt werden kann. Beim Erhitzen auf 160—180° oder beim Kochen mit alkoholischem Cyankalium wird unter Bromwasserstoffabspaltung Dicyanstilben, $\begin{matrix} C_6H_5-C-CN \\ \Vert \\ C_6H_5-C-CN \end{matrix}$, gebildet.

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Cyankalium entsteht nebenbei Dicyandibenzyl, $\begin{matrix} C_6H_5-CH-CN \\ | \\ C_6H_5-CH-CN \end{matrix}$.

Das Phenylbromacetimidbromid bildet farblose, gegen 200° unter Zersetzung schmelzende Krystalle, welche in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer, am leichtesten noch in siedendem Eisessig löslich sind. Der Körper wird durch kochendes Wasser oder kalte Kalilauge unter Abspaltung von Bromwasserstoff zersetzt. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150° liefert er Mandelsäure (54).

Dibromphenylessigsäure, $C_6H_3Br_2CH_2CO_2H$, aus Phenylessigsäure und Brom, bei monatelangem Stehenlassen im Sonnenlichte, in geringer Menge (71).

o-Jodphenylessigsäure, $C_6H_4JCH_2CO_2H$. Wird aus ihrem Nitril (aus Jodbenzylbromid und Cyankalium) bei 4 stündigem Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 125° erhalten. Krystallisirt aus Wasser in feinen, verfilzten Nadeln, welche bei 95—96° schmelzen, wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff löslich sind. Das Silbersalz bildet einen in Wasser kaum löslichen, käsigen Niederschlag (77).

p-Jodphenylessigsäure, $C_6H_4JCH_2CO_2H$. Aus dem Nitril durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100°. Krystallisirt aus kochendem Alkohol in schmalen, weissen, zugespitzten Platten von angenehmem Geruch, welche bei 135° schmelzen und in verzweigten Nadeln sublimiren, sich leicht in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig lösen (78).

Salze (78).

Calciumsalz bildet leicht lösliche, verzweigte Nadeln.

Bariumsalz, $(C_8H_6JO_2)_2Ba + H_2O$. Leicht lösliche, kleine, weisse Nadeln.

Silbersalz, $C_8H_6JO_2Ag$. Krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Platten.

Zink- und Mangansalz sind schwer lösliche, krystallinische Niederschläge.

Auch mit Kupfer-, Blei-, Quecksilberoxydul-, Aluminium-, Eisen- und Nickelsalzlösungen giebt eine Lösung der Säure in Ammoniak Niederschläge.

Nitril, $C_6H_4JCH_2CN$. Aus p-Jodbenzylbromid und Cyankalium. Weisse, perlmutterglänzende Platten vom Schmp. 50·5°, in Wasser unlöslich, leicht dagegen in allen organischen Lösungsmitteln (78).

Isonitrosophenylessigsäure, $C_6H_5C(NOH)CO_2H$. Wird dargestellt, indem man eine alkalische Hydroxylaminlösung mit phenylglyoxylsaurem Natrium zwei Tage lang stehen lässt.



$$C_6H_5COCO_2H + NH_2OH = C_6H_5C(NOH)CO_2H + H_2O.$$

Die durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Säure wird mit Aether ausgeschüttelt und die aus der Lösung hinterbleibende Krystallmasse aus Aether umkrystallisirt. Schwach aromatisch riechende Krystalle vom Schmp. 127—128°. Ziemlich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Wird beim Erhitzen mit Alkohol in ihre Componenten gespalten. Zinn und Salzsäure reduciren zu Phenylamidoessigsäure (79).

Kaliumsalz, $C_8H_6NO_3K + H_2O$. In Wasser leicht lösliche Krystalle.

Bariumsalz, $C_8H_6NO_3Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$. Seideglänzende Nädelchen, die in Wasser sehr schwer löslich sind.

Methylester, $C_6H_5C(NOH)CO_2CH_3$. Aus dem Silbersalz durch überschüssiges Jodmethyl. Krystallisirt aus kochendem Wasser in seideglänzenden Nädelchen, welche bei 138 bis 139° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind (79).

Dimethyläther, $C_6H_5C(NOCH_3CO_2CH_3)$. Bei mehrstündigem Erwärmen des in Natriumalkoholat gelösten Monomethylesters mit Jodmethyl auf dem Wasserbade erhalten. Wohlriechende Krystalle vom Schmp. 55—56°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien (80).

Isonitrosobenzylcyanid, $C_6H_5C:N(OH)CN$. Sein Natriumsalz entsteht, wenn äquivalente Mengen Benzalcyanid und Amylnitrit (10 Grm.) unter Kühlung in eine Lösung von 2 Grm. Natrium in 20 Grm. absolutem Alkohol eingetragen werden. $C_6H_5CH_2CN + C_5H_{11}ONO + C_2H_5ONa = C_6H_5C:N(ONa)CN + C_5H_{11}OH + C_2H_5OH$, welches in Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Das durch Säure abgeschiedene freie Isonitrosobenzylcyanid krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Blättchen, welche bei 129° schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind (110).

Kaliumsalz ist in Alkohol wenig löslich und zersetzt sich leicht.

Kupfersalz. Blaugrünes, leicht zersetzliches Pulver.

Bleisalz, $[C_6H_5(CN)C=NO]_2Pb + PbO$. Weisser Niederschlag.

p-Bromisonitrosobenzylcyanid (110), $C_6H_4BrC(NOH)CN$. Aus p-Brombenzylcyanid, Amylnitrit und Natriumalkoholat. Weisse, bei 131—132° schmelzende Blättchen, die sich in Alkalien unter Gelbfärbung auflösen.

Natriumsalz. Hellgelbes, amorphes Pulver.

Silbersalz. Hellgelber, amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Kupfersalz, amorpher, grüner Niederschlag.

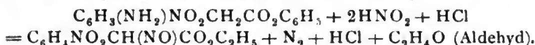
Nitrophenylessigsäuren, $C_6H_4NO_2CH_2CO_2H$. Beim Nitriren der Phenylessigsäure entsteht zum grossen Theil die Parasäure neben geringen Mengen der Orthosäure (81), deren Trennung durch Umkrystallisiren nicht gelingt (55). Bis zu einem gewissen Grade kann dies durch Ueberführung in die Bariumsalze erreicht werden (81, 71). Rein kann man sie erhalten durch Darstellung der Methylester, Trennung derselben und Zurückverwandlung in die Säure (55).

o-Nitrophenylessigsäure. Bildet sich aus ihrem Nitril bei 2 stündigem Kochen mit concentrirter Salzsäure (82). Zur Darstellung vergl. die Parasäure. Krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 139·5—140° (82), aus Alkohol in monoklinen Tafeln vom Schmp. 137—138° (71), 141° (83). Sie ist in Wasser löslicher als die Parasäure. Liefert bei der Oxydation o-Nitrobenzoësäure.

Bariumsalz, $(C_8H_6NO_4)_2Ba + 2H_2O$. Schuppen, die in Wasser leichter löslich sind als das Bariumsalz der Parasäure.

o-Nitrophenylnitrosoessigsäureäthylester, $C_6H_4NO_2CH(NO)CO_2C_2H_5$. Es entsteht aus o-Nitrobenzoylameisensäureester und Hydroxylamin (90) und wird erhalten, wenn man p-amido-o nitrophenylessigsäureäthylester in ein

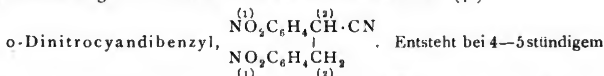
erhitztes Gemisch von concentrirter Salzsäure (1 Thl.) und einer alkoholischen Lösung von Aethylnitrit (5 Thle.) in kleinen Mengen einträgt. Das nach dem Vertreiben des Alkohols zurückbleibende, braune Harz wird aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Lange, schwach gelbe Nadeln, welche bei 163° schmelzen, sich leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff lösen. Die Bildung des Esters erfolgt nach der Gleichung:



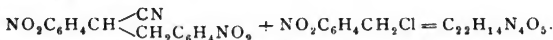
$$C_6H_3(NH_2)NO_2CH_2CO_2C_2H_5 + 2HNO_2 + HCl$$
$$= C_6H_4NO_2CH(NO)CO_2C_2H_5 + N_2 + HCl + C_2H_4O \text{ (Aldehyd).}$$

Der Ester löst sich leicht in Alkali, wenig in concentrirtem, nicht in verdünntem Ammoniak. Die gelbe Lösung in Alkali giebt mit Silbernitrat einen grünlichgelben, amorphen Niederschlag der Zusammensetzung $C_{10}H_9N_2O_6Ag$. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 160° entsteht unter Aufnahme von HCl und H_2O o-Nitrobenzoësäure, Chloräthyl, Ammoniak und Kohlensäure (89).

Nitril, o-Nitrobenzylcyanid, $C_6H_4NO_2CH_2CN$. Aus o-Nitrobenzylchlorid und Cyankalium (84) oder beim Eintragen von 1 Thl. Benzylcyanid in 5 Thle. Salpetersäure vom spec. Gew. 1·50 (83). Man giesst das Gemisch in Wasser und krystallisirt aus Eisessig um. Bei letzterer Darstellungsweise krystallisiren dann der Reihe nach die Para-, Ortho- und Metaverbindungen aus. Grosse, rhombische Prismen (aus Eisessig) vom Schmp. 84° (83); glänzende, flache Nadeln (aus Wasser) vom Schmp. 82·5° (84). Dieselben sind ziemlich leicht in siedendem Wasser löslich. Ihre Lösungen werden durch die geringste Menge freien Alkalis blauviolett gefärbt, wobei eine Alkaliverbindung, z. B. der Zusammensetzung $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO_2}{\diagdown CNKCN}$ gebildet wird. Aus dieser lassen sich die Silber-, Blei- und Kupferverbindungen in unreiner Form als Pulver abscheiden (42).



o-Dinitrocyandibenzyl, $\begin{matrix} \overset{(1)}{NO_2}C_6H_4\overset{(2)}{CH}\cdot CN \\ | \\ \underset{(1)}{NO_2}C_6H_4\underset{(2)}{CH_2} \end{matrix}$. Entsteht bei 4—5stündigem Kochen des o-Nitrobenzylcyanids mit kohlensaurem Kalium oder mit Alkohol o-Nitrobenzylchlorid unter Zusatz von Cyankalium. Beim Eintragen in Wasser scheidet sich ein nach kurzer Zeit erstarrendes Oel ab. Dasselbe wird in siedendem Alkohol oder Benzol gelöst, wobei eine gelbe Substanz der Zusammensetzung $C_{22}H_{14}N_4O_5$ hinterbleibt. Bildet aus dieser Lösung kurze, dicke Prismen vom Schmp. 110·5°, die in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich sind. Die Verbindung wird selbst durch stundenlanges Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht zerstört, wohl aber durch längeres Kochen mit wässrigem Alkali. Beim Kochen mit alkoholischem Kali oder in alkoholischer Lösung mit etwas Kaliumcarbonat entsteht eine Verbindung $C_{15}H_9N_3O_3$. Dieselbe bildet nach wiederholtem Fällen mit Salzsäure und Auflösen in Alkalien und mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol schwefelgelbe, atlasglänzende Blättchen, welche bei 235—236° schmelzen. Die oben erwähnte Verbindung $C_{22}H_{14}N_4O_5$ erhält man in fast quantitativer Ausbeute aus o-Nitrobenzylchlorid und o-Dinitrocyandibenzyl, wenn man gleiche Moleküle in alkoholischer Lösung unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natrium kocht.



$$NO_2C_6H_4CH\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup CN}{\diagdown CH_2C_6H_4NO_2} + NO_2C_6H_4CH_2Cl = C_{22}H_{14}N_4O_5.$$

Sie bildet schwefelgelbe, atlasglänzende, stark lichtbrechende Prismen (aus Alkohol oder Eisessig), welche bei 190·5° schmelzen (84).

m-Nitrophenylessigsäure, $C_6H_4NO_2CH_2CO_2H$. Aus dem Nitril durch Kochen mit concentrirter Salzsäure. Bildet aus Wasser lange, dünne, farblose Nadeln vom Schmp. 117° (82), 120° (83).

Das Silbersalz, $C_8H_6NO_4Ag$, erhält man in farblosen, seideglänzenden Krystallen, wenn man die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure mit heisser Silbernitratlösung zusammenbringt (82).

Amid, $C_6H_4NO_2CH_2CONH_2$. Entsteht in geringer Menge neben grossen Mengen der Paraverbindung beim Nitriren des Phenylessigsäureamids. Krystalle vom Schmp. 109—110°, in Wasser und Alkohol leichter löslich, als die Paraverbindung (86).

Nitril, $C_6H_4NO_2CH_2CN$. Man kocht 1 Thl. m-Nitrobenzylchlorid mit $\frac{1}{3}$ Thl. Cyankalium, in eben soviel Wasser gelöst, und 8—9 Thln. Alkohol (82). Es bildet grosse, monokline Krystalle vom Schmp. 61° (83).

p-Nitrophenylessigsäure, $C_6H_4NO_2CH_2CO_2H$.

Darstellung. 1. Man trägt 2 Thle. Phenylessigsäure in 20 Thle. kalte, rauchende Salpetersäure ein (28), giesst die Lösung in die vierfache Menge Wasser und lässt auf dem Wasserbade langsam verdunsten. Beim Erkalten krystallisirt zunächst unreine, bei 114° schmelzende p-Nitrophenylessigsäure aus, welche man in 3 Raum-Thln. Methylalkohol löst; die Lösung sättigt man mit trocknem Chlorwasserstoft. Nachher verjagt man den überschüssigen Methylalkohol und die Salzsäure auf dem Wasserbade, schüttelt mit Sodalösung aus und nimmt mit Aether auf. Aus dem hieraus hinterbleibenden öligen Rückstande scheiden sich Krystalle des Methylesters der Parasäure aus, die durch Umkrystallisiren aus Ligroïn gereinigt werden. Der Ester wird in kochendem Wasser tropfenweise mit Natronlauge versetzt und aus der Lösung die p-Nitrophenylessigsäure in Freiheit gesetzt (55). Man kann auch das Bariumsalz darstellen und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren (71).

2. Man kocht das Nitril eine halbe Stande lang mit 10 Thln. rauchender Salzsäure (85, 73).

Die Säure krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 151·5—152° schmelzen; leicht in organischen Lösungsmitteln, schwer in Wasser löslich (55). Liefert bei der Oxydation p-Nitrobenzoësäure.

Salze. Das Natriumsalz krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser (55).

Bariumsalz, $(C_8H_6NO_4)_2Ba + 7H_2O$. Gelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. 5 von den 7 Mol. Krystallwasser entweichen leicht an der Luft (71).

Zinksalz, $(C_8H_6NO_4)_2Zn + H_2O$. Dicke Nadeln (55).

Methylester, $C_6H_4NO_2CH_2CO_2CH_3$. Bildet aus Ligroïn lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 54°, die leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol sind, schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem (55).

Aethylester, $C_{10}H_{11}NO_4$. Krystallisirt in dünnen Blättchen, welche in Ligroïn schwerer löslich sind als in Alkohol und bei 65·5—66° schmelzen (56).

Amid, $C_6H_4NO_2CH_2CONH_2$. Entsteht beim Nitriren des Phenylessigsäureamids in hervorwiegender Menge neben der Metaverbindung (86) oder aus dem Nitril bei kurzem Erhitzen mit 10 Vol. concentrirter Schwefelsäure auf 100° und Eintragen in kaltes Wasser. Bildet aus heissem Alkohol lange Prismen vom Schmp. 190—192° (85), 197—198° (86).

p-Nitrophenacetursäure, $C_6H_4NO_2CH_2CONHCH_2CO_2H$. Entsteht ausschliesslich, wenn man 1 Thl. Phenacetursäure in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von 4 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1·33) und 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure eingiesst und eine Stunde lang in der Kälte stehen lässt. Beim Aufgiessen der Lösung auf Eis fällt die nitrirte Säure aus. Man löst in Ammoniak, dampft ein und zersetzt die erhaltene starre Masse mit verdünnter Schwefelsäure.

Die p-Nitrophenacetursäure krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, haarfeinen Nadeln, welche bei 173° schmelzen, sich nicht in siedendem Benzol und Aether lösen, schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol. Ammoniak und Alkali lösen sie mit gelber Farbe (47).

Silbersalz, $C_{10}H_9N_2O_5Ag$. Aus der neutralen ammoniakalischen Lösung und Silbernitrat. Büschelförmig verwachsene Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich sind. Ist in trockenem Zustande lichtbeständig.

Zinksalz, $(C_{10}H_9N_2O_5)Zn + 2\frac{1}{2}H_2O$. Lange, feine, zusammengewachsene Nadeln, die bei 105° wasserfrei werden, schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind.

p-Nitrophenylessigsäurenitril, p-Nitrobenzylcyanid, $C_6H_4NO_2$ CH_2CN. Wird dargestellt, indem man 1 Thl. Benzylcyanid unter Abkühlung in 9 Thle. rauchende Salpetersäure einträgt und mit Wasser fällt (52). Es krystallisirt aus kochendem Alkohol in tafelförmigen Blättchen, welche bei 116° schmelzen (85). Bildet mit alkoholischem Kali eine Verbindung $C_6H_4NO_2CHK \cdot CN$, deren Lösung carmoisinroth gefärbt ist. Silberverbindung braunschwarzes, Bleiverbindung braunes, Kupferverbindung dunkelgrünes Pulver.

Beim Zusatz von Diazobenzolchlorid zur Kaliumverbindung entsteht eine aus Eisessig in orangegelben Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{14}H_{10}N_4O_2$, welche bei 201—202° schmilzt (87).

Dinitrophenylessigsäure, $C_6H_3(NO_2)_2CH_2CO_2H$, $(CH_2CO_2H:NO_2:NO_2 = 1:2:4)$. Wird erhalten, wenn man die p-Nitrophenylessigsäure in Salpeterschwefelsäure einträgt (28) oder wenn man den Dinitrophenylacetessigester mit verdünnter Schwefelsäure kocht, wobei Spaltung desselben in Dinitrophenylessigsäure, Essigsäure und Alkohol eintritt (88).

$$CH_3COCH[C_6H_3(NO_2)_2]CO_2C_2H_5 + 2H_2O = C_8H_6N_2O_6 + C_2H_4O_2 + C_2H_6O.$$

Darstellung. Man trägt unter Abkühlung 50 Grm. Phenylessigsäure in 300 Grm. rauchende Salpetersäure in kleinen Portionen ein und fügt dann, ohne zu kühlen, in dünnem Strahle unter Umschütteln 300 Grm. concentrirte Schwefelsäure hinzu. Nach etwa 10 Minuten wird die Mischung abgekühlt und in das 10fache Volumen kalten Wassers gegossen. Der sich ausscheidende Krystallbrei wird aus heissem Wasser umkrystallisirt (89).

Sie bildet dünne, weisslichgelbe Nadeln, welche bei 160° schmelzen und sich, darüber hinaus erhitzt, in Dinitrotoluol und Kohlensäure zersetzen. Dieselbe Spaltung tritt ein, wenn die Alkalisalze mit Wasser gekocht werden, zuweilen auch schon bei gewöhnlicher Temperatur (81). Reduction mit Schwefelammonium führt zur p-Amido-o-nitrophenylessigsäure, mit Zinn und Salzsäure zu p-Amidooxindol.

Methylester, $C_6H_3(NO_2)_2CH_2CO_2CH_3$. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 82°, aus verdünntem Alkohol. Die alkoholische Lösung wird durch Natronlauge dunkelbraun bis schwarz gefärbt, vielleicht unter Bildung der Natriumverbindung $C_6H_3(NO_2)_2CHNaCO_2CH_3$. Bildet mit essigsaurem Natrium und Diazobenzolchlorid eine Azoverbindung von der Zusammensetzung

$C_6H_3(NO_2)_2$
|
$C = N - NHC_6H_5$. Goldgelbe Nadeln vom Schmp. 182° (40).
|
CO_2CH_3

Das Natriumsalz ihrer Sulfosäure bildet in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche, citronengelbe Krystallblättchen (42).

Dinitrophenylessigsäuremethylesterazotoluol, $C_{16}H_{14}O_6N_4$. Hellrothe Nädelchen vom Schmp. 168°, die in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht löslich sind (42).

Dinitrophenylessigsäuremethylesterazoxylol, $C_{17}H_{16}O_6N_4$. Dunkelrothe, seideglänzende Nädelchen vom Schmp. 159° (42).

Dinitrophenylessigsäuremethylesterazonaphtalin, $C_{19}H_{14}O_6N_4$. Dunkelbraune, säulenförmige Krystallaggregate vom Schmp. 94° (42).

Aethylester, $C_6H_3(NO_2)_2CH_2CO_2C_2H_5$. Bildet aus heissem Wasser lange Nadeln vom Schmp. 35° (89). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali entsteht die Verbindung $C_{24}H_{18}N_6O_{15}$(?) (88).

Bromnitrophenylessigsäuren, $C_6H_3BrNO_2CH_2CO_2H$. Beim Eintragen von p-Bromphenylessigsäure in rauchende Salpetersäure entstehen gleichzeitig zwei nitrirte Säuren, indem die Nitrogruppe theilweise in Ortho-, andererntheils in Metastellung zur CH_2CO_2H-Gruppe tritt. Zur Trennung beider wird das durch Wasser ausgeschiedene Reactionsprodukt in einem Gemisch von 2 Raumtheilen Alkohol und 1 Thl. Wasser in der Wärme gelöst. Beim Erkalten krystallisirt die Orthosäure aus, während die in der Mutterlauge befindliche Metasäure durch Ueberführung in das Bariumsalz ausgefällt wird, das dann wieder zersetzt wird (71, 28).

p-Brom-o-Nitrophenylessigsäure, $(CH_2CO_2H:NO_2:Br = 1:2:4)$. Hellgelbe Nadeln vom Schmp. 167—169°. Kaum in kaltem, schwer in heissem Wasser löslich. Das Bariumsalz krystallisirt mit 4 Mol. Krystallwasser und bildet gelbe Nadeln.

Der Methylester bildet gelbliche Nadeln vom Schmp. 66—68° (71).

p-Brom-m-Nitrophenylessigsäure, $(CH_2CO_2H:NO_2:Br = 1:3:4)$, krystallisirt aus Wasser in grüngelben, abgeplatteten Nadeln, welche bei 113 bis 114° schmelzen und leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich sind.

Das Bariumsalz krystallisirt mit 1 Mol. Krystallwasser und bildet in Wasser schwer lösliche gelbe Tafeln oder Nadeln. Ihr Aethylester ist flüssig (71).

o-Bromnitrophenylessigsäure? Aus roher Bromphenylessigsäure. Kleine Prismen oder Nadeln vom Schmp. 162° (71).

Amidophenylessigsäuren, $C_6H_4NH_2CH_2CO_2H$. o-Amidophenylessigsäure ist im freien Zustande nicht bekannt. Ihr Anhydrid ist das Oxindol, s. Bd. 5, pag. 265.

Ihr Nitril, o-Amidobenzylcyanid, $C_6H_4NH_2CH_2CN$, entsteht aus Nitrobenzylcyanid beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure (83). Es ist sehr unbeständig, liefert mit Natriumnitrit eine Verbindung $C_8H_6N_2O$ vom Schmp. 139° und durch Kochen mit concentrirter Salzsäure die dreibasische Säure $C_{14}H_{11}N_2O_4$.

m-Amidophenylessigsäure. Wird dargestellt, indem man die entsprechende Nitrosäure in ein heisses Gemisch von Zinn und Salzsäure einträgt. Sie bildet schwach gelbgefärbte, tafelförmige Kryställchen, welche bei 148—149° schmelzen (82).

Nitril aus m-Nitrobenzylcyanid durch Zinn und Salzsäure. Ist eine bei — 17° noch nicht erstarrende Flüssigkeit (83).

p-Amidophenylessigsäure, entsteht aus der entsprechenden Nitrosäure durch Zinn und Salzsäure (28). Sie krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen, welche bei 199—200° schmelzen (71), sich nicht in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen. Sie bildet sowohl mit Säuren als mit Basen Salze. Das neutrale Sulfat krystallisirt in hexagonalen Tafeln, das Kupfersalz stellt einen grünen, unlöslichen Niederschlag dar.

Ihr Amid, $C_6H_4NH_2CH_2CONH_2$. Aus p-Nitrophenylessigsäureamid durch Reduction in wässriger Lösung mit Schwefelammonium erhalten. Glänzende Blättchen vom Schmp. 153 bis 154°, aus heissem Alkohol (86).

p-Amidophenacetursäure, $C_6H_4NH_2CH_2CONHCH_2CO_2H$. Entsteht aus der p-Nitrophenacetursäure, wenn man dieselbe mit gelbem Schwefelammonium löst und Schwefelwasserstoff einleitet. Die zur Zerstörung des Schwefelammoniums mehrmals zur Trockne gedampfte Lösung wird nach dem Abfiltriren des Schwefels mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Säure aus Alkohol um-

krystallisirt. Bildet rhombische Blättchen, die im heissen Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Chloroform sehr schwer löslich sind und bei 200°, ohne zu schmelzen, unter Schwärzung sintern (26).

p-Amidophenylessigsäurenitril, $C_6H_4NH_2CH_2CN$. Entsteht aus p-Nitophenyl-α-nitroakrylsäure, $C_6H_4NO_2CH:C(NO_2)CO_2H$, beim Behandeln in ätherischer Lösung mit Zinn und Salzsäure (93) und wird dargestellt aus dem Nitrocyanid durch Reduction seiner alkoholischen Lösung mit Zinn oder Zink und Salzsäure (91, 92). Man entzinnt mit Schwefelwasserstoff, übersättigt mit Natronlauge und schüttelt mit Aether aus (73).

Es krystallisirt aus heissem Wasser in breiten, atlasglänzenden Blättern, welche bei 43·5—44·5° (90), bei 46° (95) schmelzen. Siedep. 312° (95). Es ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, ausgenommen in Wasser und Schwefelkohlenstoff.

Salze. Chlorhydrat, $C_8H_8N_2HCl$, bildet in Wasser leicht lösliche, feine Blättchen, das Platindoppelsalz, $(C_8H_8N_2HCl)_2PtCl_4$, schöne Krystalle.

Das Nitrat bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, grosse, bräunliche Blätter.

Das Sulfat, $(C_8H_8N_2)_2H_2SO_4$, ist schwerer löslich als die Base und krystallisirt in langen, glänzenden, weissen Nadeln.

p-Acetamidophenylessigsäure, $C_6H_4NH(C_2H_3O)CH_2CO_2H$. Entsteht bei 5 Minuten langer Digestion der Amidosäure mit $2\frac{1}{2}$ Thln. Essigsäureanhydrid bei 100°. Krystallisirt aus heissem Wasser in kurzen, dicken Krystallen, welche bei 168—170° schmelzen (73).

Amid, $C_6H_4NH(C_2H_3O)CH_2CONH_2$. Wird aus dem p-Amidophenylessigsäureamid durch Erhitzen mit Acetamid auf 160—170° erhalten und bildet aus siedendem Wasser ein weisses, amorphes Pulver vom Schmp. 235° (86).

Nitril, $C_6H_4NH(C_2H_3O)CH_2CN$. Entsteht bei gelindem Erwärmen von p-Acetylamidobenzylcyanid mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid (73, 93). Krystallisirt aus Benzol in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 97°, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, schwer löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Nitril der p-Diacetylamidophenylessigsäure, $C_6H_4N(C_2H_3O)_2CH_2CN$. Wird aus dem Amidobenzylcyanid erhalten, wenn man es mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid 20 Minuten lang kocht. Giebt man dann das 5fache Volumen siedendes Wasser hinzu, so erhält man beim Erkalten die Diacetylverbindung als glatte, glasglänzende Nadeln vom Schmp. 152—153°, die ziemlich leicht in heissem Wasser und Chloroform, mässig in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer in Alkohol und Aether löslich sind.

p-Cyanamidophenylessigsäure, $C_6H_4NH(CN)CH_2CO_2H$. Man gewinnt sie durch Einleiten von Chlorcyan in eine alkoholische Lösung der p-Amidophenylessigsäure. Man versetzt mit Wasser und schüttelt mit Aether aus. Glänzende, farblose Tafeln oder Blättchen, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und bei 134° unter Zersetzung schmelzen. Bildet ein braunes Kupfersalz. Die Säure ist sehr zersetzlich. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erleidet sie theils Polymerisation, theils Umwandlung in die Uramidosäure. Letztere wird vollständig erzielt beim Eindampfen mit ganz geringen Mengen von Salzsäure (94).

p-Uramidophenylessigsäure, $C_6H_4NH(CONH_2)CH_2CO_2H$. Darstellung s. unter Cyanamidophenylessigsäure. Bildet kleine, weisse Krystallwarzen, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser ziemlich leicht löslich sind

und unter Zersetzung bei 174° schmelzen. Durch Kupfer-, Blei-, Zink- und Quecksilbersalze werden aus der Lösung des Natriumsalzes weisse Niederschläge gefällt, während Eisenchlorid einen charakteristisch, rothgelb gefärbten Niederschlag hervorbringt (94).

Phenylamidoessigsäure, $C_6H_5CH(NH_2)CO_2H$. Entsteht aus Phenylhydrazinbenzoylameisensäure bei der Reduction mit Natriumamalgam, $C_6H_5N_2HC(C_6H_5)CO_2H + 4H = C_8H_9NO_2 + C_6H_5NH_2$ (97), ferner beim Erhitzen von Phenylbromessigsäure mit wässrigem Ammoniak auf 100—110° (95). Sie wird aus ihrem Nitril durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt (96), und bildet gelbliche, perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 256° (96). Nach ELBERS sublimiren dieselben bei 265°, ohne zu schmelzen, unzersetzt. Sie sind in allen Lösungsmitteln, Eisessig ausgenommen, kaum löslich, wohl aber in Natronlauge und Salzsäure. Bei der Destillation spaltet sich die Säure in Benzylamin und Kohlensäure (98). Acetylchlorid wirkt nicht ein, PCl_5 bildet Benzaldehyd. Durch salpetrige Säure oder Pankreasfäulniss im Organismns (99) wird sie in Mandelsäure übergeführt.

Die Säure bildet mit Basen und Säuren Salze (98). Salze mit ersteren werden durch Wechselzersetzung des Ammoniumsalzes mit Metallsalzen erhalten.

Bariumsalz, $(C_8H_8NO_2)_2Ba$. Feine, weisse, in heissem Wasser leicht lösliche Blättchen.

Magnesiumsalz krystallisirt mit $\frac{1}{2}H_2O$. Blättchen.

Silbersalz. In Wasser fast unlösliche, feine, prismatische Krystalle.

Das Zink-, Blei- und Kupfersalz bilden krystallinische Niederschläge (98).

Chlorhydrat, $(C_8H_9NO_2)HCl$. Glänzende, orthorhombische Prismen, in Alkohol leicht löslich (95).

Sulfat, $(C_8H_9NO_2)_2H_2SO_4$. Derbe, hygroskopische Prismen (98).

Nitrat. Helle, dünne Nadeln oder tafelförmige Krystalle (95).

Phosphat, $(C_8H_9NO_2)H_3PO_4$. Kleine Blätter oder Tafeln.

Oxalate? Asbestartige Nadeln (aus stark saurer Lösung), breite Blätter (aus schwach saurer Lösung) (95).

Amid, $C_6H_5CH(NH_2)CONH_2$. Das Chlorhydrat entsteht beim Behandeln des Nitrils mit rauchender Salzsäure in der Kälte. Krystallisirt aus heissem Wasser in derben, weissen Prismen, welche schwer löslich in Alkohol und unlöslich in Aether sind. Das freie Amid wird äusserst leicht verseift, daher nicht rein abzuscheiden.

Nitril, $C_6H_5CH(NH_3)CN$. Man behandelt Benzaldehydcyanhydrin bei gewöhnlicher Temperatur 8 Stunden lang mit alkoholischem Ammoniak. Beim Verdunsten hinterbleibt ein krystallinisch erstarrendes Oel, welches sich leicht zersetzt, beim vorsichtigen Eindampfen mit verdünnter Salzsäure ein in langen, glänzenden Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat liefert (99, 100).

Phenylmethylamidoessigsäure, Phenylsarkosin, $C_6H_5CH(NHCH_3)CO_2H$. Entsteht bei 5stündigem Kochen ihres Amids mit verdünnter Salzsäure. Man erhält so ihr Chlorhydrat, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann. Die freie Säure wird durch Abdampfen mit NH_3 in Freiheit gesetzt und krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, weissen Blättchen, welche bei 274° sublimiren und nahezu unlöslich in Alkohol und Aether sind (101).

Amid. Aus dem Nitril, wenn man es mit kalter, rauchender Salzsäure behandelt. Aus der concentrirten Lösung des erhaltenen Chlorhydrats lässt sich das freie Amid als eine in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung erhalten, welche bei 155° schmilzt. Das Chlorhydrat bildet Nadeln, die löslich in Alkohol, unlöslich in Aether sind (101).

Nitril. Es entsteht beim 5—6stündigen Digeriren von Benzaldehydcyanhydrin mit der äquivalenten Menge alkoholischen Methylamins bei 60—80°. Leicht zerfliessliche Nadeln (101).

Phenylanilidoessigsäure, $C_6H_5CHNH(C_6H_5)CO_2H$ (95). Wird dargestellt durch 5—6stündiges Kochen von 10 Grm. Phenylbromessigsäure, 100 bis 150 Grm. Alkohol und 11—12 Grm. Anilin am Rückflusskühler. Reinigung geschieht durch wiederholte Ueberführung in das Bariumsalz. Weisse, perlmutterglänzende Blättchen, die nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Schmp. 164—168°; bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig, sublimirt zwischen 173 und 175° in feinen, weissen Nadeln (102).

Nitrat wird erhalten, wenn man in die absolut alkoholische Suspension tropfenweise Salpetersäure vom spec. Gew. 1·2 bis zur Lösung hinzufügt. Nach einiger Zeit scheiden sich dünne Nädelchen ab, die sich nicht aus Wasser, wohl aber aus Alkohol umkrystallisiren lassen (95).

Chlorhydrat. Durch Wasser zersetzliche Warzen.

Kalium- und Natriumsalz. Talgartige, braune, krystallinische Masse.

Bariumsalz. Strahlige Masse, welche, gelöst, mit vielen Metallsalzen Niederschläge giebt, so mit Kupfernitrat einen zeisiggrünen, der sich im Ueberschuss des Nitrats löst. Beim Kochen scheidet sich ein braunes Salz aus. Dasselbe ist wasserfrei, während das erste 1 oder 2 Mol. H_2O enthält.

Aethylester. Gelbliche Krystallnadeln vom Schmp. 83—84° (95).

Amid, $C_6H_5CH(NHC_6H_5)CONH_2$. Wird erhalten, wenn man das Nitril mit der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure übergossen 2 Tage stehen lässt, hierauf in das 6fache Volumen Wasser giesst, worauf man mit Ammoniak neutralisirt. Krystallisirt aus siedendem Wasser in seideglänzenden Blättchen, die leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwer in kaltem, nahezu unlöslich in Ligroïn sind. Aus der Lösung in concentrirten Säuren wird es durch Ammoniak wieder gefällt (102).

Nitril. Entsteht aus Benzaldehyd und Anilin, wenn man deren alkoholischer Lösung Cyankalium und dann Salzsäure hinzufügt, oder wenn man in geschmolzenes Benzylidenanilin, $C_6H_5CH:NC_6H_5$, Cyanwasserstoff einleitet; auch beim Erhitzen von Benzylidenanilin mit KCN und HCl (103, 102).

Darstellung. Man erhitzt gleiche Moleküle von Benzaldehydcyanhydrin und Anilin mit wenig Alkohol 2 Stunden lang in verschlossener Flasche auf 100°. Das durch Wasser abgeschiedene Reactionsprodukt wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Bildet aus absolutem Alkohol derbe Prismen, die in Wasser unlöslich sind, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem, sowie in Aether, Benzol und Ligroïn. Der Schmp. liegt bei 85° (102). Ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Das Nitril ist unlöslich in verdünnten Säuren, wird in der Kälte von concentrirter Salzsäure nicht angegriffen; beim Erhitzen mit dieser oder verdünnter Salzsäure oder auch für sich allein wird es in Benzaldehyd, Anilin und Blausäure gespalten. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Mandelsäure und Anilin. Concentrirte Schwefelsäure führt in der Kälte zum Amid (102). Beim Erhitzen mit Schwefelammonium auf 150° entsteht ein bei 114° schmelzender Körper. Beim Erhitzen mit Schwefel auf 115—120° erhält man die Verbindung $C_6H_5C\langle{}^{N}_{S}\rangle C_6H_4$ neben Schwefelwasserstoff und Blausäure, $C_{14}H_{12}N_2 + S_2 = C_6H_5C\langle{}^{N}_{S}\rangle C_6H_4 + H_2S + HCN$. Bei Einwirkung von Brom geht dasselbe in den Anilinrest und bildet den Körper $C_6H_5CH(NHC_6H_3Br_2)CN$, Phenyldibromanilidoessigsäurenitril (102). Zur Darstellung tropft man zu der alkoholischen Lösung des Phenylanilidoessigsäurenitrils Brom bis zur Gelbfärbung hinzu. Beim Versetzen mit Wasser scheidet sich das Dibromid als ein krystallinisch erstarrendes Oel ab. Es krystallisirt aus mit Benzol versetztem Alkohol in hellgelben, bei 92° schmelzenden Rhomboëdern, welche in Alkohol, Aether und Benzol löslich, wenig in Ligroïn, unlöslich in Wasser

sind. Lässt sich selbst mit concentrirter Schwefelsäure nicht verseifen; wenn man es mit dieser erwärmt, so erhält man Benzaldehyd und Dibromanilin, (NH_2:Br:Br = 1:2:4) (102).

Phenyl-o-toluidoessigsäure, $C_6H_5CH(NHC_7H_7)CO_2H$. Wird aus Phenylbromessigsäure und o-Toluidin erhalten (95). Perlmutterglänzende Blättchen, welche nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind, und unter Gasentwicklung zwischen 142 und 144° schmelzen.

Die Salze sind leicht löslich. Das Kupfersalz ist ein 4 oder 5 Moleküle Krystallwasser enthaltendes grünes Pulver, der Aethylester ein Oel (95).

Phenyl-p-toluidoessigsäure, $C_6H_5CH(NHC_7H_7)CO_2H$. Krystalle, welche bei 167—170° unter Zersetzung schmelzen, sich nicht in Wasser und nicht ganz leicht in Alkohol lösen (95).

Nitrat. Feine, verfilzte Nadeln.

Chlorhydrat. Rhombische Octaëder.

Kupfersalz existirt in mehreren wasserhaltigen Varietäten.

Der Aethylester bildet gelbliche Prismen vom Schmp. 89—90° (95).

Diamidophenylessigsäure, $C_6H_3(NH_2)_2CH_2CO_2H + H_2O$, ($CH_2CO_2H$:$NH_2$:$NH_2$ = 1:3:4). Wird erhalten beim Reduciren der m-Nitro-p-Amidophenylessigsäure mit Zinn und Salzsäure. Sie bildet kurze, compakte, glasglänzende, flächenreiche Krystalle mit einem Molekül Krystallwasser, die bei 100° unter Verlust desselben trübe werden. Sie werden schwer selbst von heissem Alkohol, gar nicht von Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol aufgenommen (104).

m-Amidophenylamidoessigsäure, $C_6H_4(NH_2)CH(NH_2)CO_2H$. Aus m-Nitrophenylamidoessigsäure durch Zinn und Salzsäure. Bildet silberglänzende Blättchen, die bei 214° unter Zersetzung schmelzen (105).

p-Brom-m-Amidophenylessigsäure, $C_6H_3BrNH_2CH_2CO_2H$ · (CH_2CO_2H:NH_2:Br = 1:2:4). Entsteht aus der entsprechenden Bromnitrosäure durch Zinn und Salzsäure und bildet flache, prismatische Krystalle, welche unter Zersetzung bei 167° schmelzen, sich in Alkohol und Chloroform, auch in Wasser, weniger in Aether lösen. Ihr Chlorhydrat, $C_8H_8BrNO_2 \cdot HCl + H_2O$, bildet Nadeln (107).

p-Brom-o-Amidophenylessigsäure, $C_6H_3BrNH_2CH_2CO_2H$, (CH_2CO_2H:NH_2:Br = 1:3:4). Bildet Nadeln vom Schmp. 133—134°, welche sich ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether lösen. Chlorhydrat, $C_8H_8BrNO_2 \cdot HCl + H_2O$, bildet Nadeln (107).

o-Bromamidophenylessigsäure (107). Blättchen, welche bei 186° schmelzen.

m-Brom-p-Amidophenylessigsäure (73), $C_6H_3Br \cdot NH_2CH_2CO_2H$ · (CH_2CO_2H:Br:NH_2 = 1:3:4). Wird durch Kochen von Brom-Acetamidobenzylcyanid, $C_6H_3BrNH(C_2H_3O)CH_2CN$, mit 5 Thln. concentrirter Salzsäure erhalten. Bildet aus heissem Wasser Schüppchen vom Schmp. 135—136°, die ziemlich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, schwer in Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Liefert mit Aethylnitrit m-Bromphenylessigsäure.

m-Brom-p-acetamidophenylessigsäure, $C_6H_3BrNH(C_2H_3O)CH_2CO_2H$. Aus p-Acetamidophenylessigsäure und Brom. Nadeln vom Schmp. 164—165°. Concentrirte Salzsäure spaltet die Acetylgruppe ab (73).

Nitril, $C_6H_3BrNH(C_2H_3O)CH_2CN$. Entsteht, wenn man zu 1 Mol. Acetamidobenzylcyanid in heisser, wässriger Lösung 1 Mol. Brom hinzusetzt. Bildet, aus Wasser umkrystallisirt, lange Nadeln vom Schmp. 127—129°, die schwer in

kaltem Wasser, leicht in heissem, sowie in allen organischen Lösungsmitteln löslich sind (73).

Bromdiamidophenylessigsäure (104), $C_6H_2Br(NH_2)_2CH_2CO_2H$, $(CH_2CO_2H:NH_2:NH_2:Br = 1:3:4:5)$. Aus Bromnitroamidophenylessigsäure durch Zinn und Salzsäure. Nadeln, die sich bei 190° bräunen und bei 195—200° unter Zersetzung schmelzen.

Nitroamidophenylessigsäure, $C_6H_3(NO_2)NH_2CH_2CO_2H$, $(CH_2CO_2H:NO_2:NH_2 = 1:2:4)$. Entsteht beim Zusammenbringen der von Dinitrophenylessigsäure mit wässrigem Schwefelammonium unter Selbsterwärmung. Lange, breite, rothbraun bis rothgelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 184—186°. Leicht löslich in Alkalien und Säuren, sowie in siedendem Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether, nicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Ihr Chlorhydrat bildet in Wasser leicht, in Salzsäure schwer lösliche, farblose Nadeln, die, lufttrocken, einen Theil ihrer Säure verlieren (89).

Methylester, $C_8H_7N_2O_4CH_3$. Schmp. 94° (89).

Aethylester, $C_8H_7N_2O_4C_2H_5$. Lange, feine, gelbe Nadeln vom Schmp. 100°. Beim Behandeln mit Salzsäure und salpetriger Säure oder einem Salpetrigsäureester entsteht das Nitrosodiazochlorid, $C_6H_3\begin{cases}CH_2NO & (1)\\ NO_2 & (2)\\ NNCl & (3)\end{cases}$. Lange, schwach gelbe Nadeln (aus siedendem Wasser), welche leicht in warmem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Schwefelkohlenstoff und Wasser löslich sind. Schmp. 163°. Mit gelber Farbe in fixen Alkalien löslich.

m-Nitro-p-Amidophenylessigsäure, $C_6H_3(NO_2)(NH_2)CH_2CO_2H$ $(CH_2CO_2H:NO_2:NH_2 = 1:3:4)$. Entsteht aus ihrem acetylirten Nitril bei vierstündigem Kochen desselben mit der 10fachen Menge concentrirter Salzsäure, und Vermischen mit dem vierfachen Volumen siedenden Wassers. Breite, orangegelbe Platten und spitze Nadeln vom Schmp. 143·5—144·5°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, siedendem Wasser, mässig in Benzol und Chloroform, nicht in Schwefelkohlenstoff. Ihre durch starke Säuren erhaltenen Salze werden durch Wasser zerlegt. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die stark salzsaure Lösung der Nitramidosäure erhält man das Nitrosomethyl-m-nitro-p-diazobenzol, $C_6H_3(NO_2)(NNCl)CH_2NO$. Schwach rothgefärbte, rectanguläre Platten und spitze Nadeln, die beim Erhitzen explodiren, durch Behandlung mit Alkohol die Verbindung $C_6H_4\begin{cases}CH_2NO & (1)\\ NO_2 & (3)\end{cases}$, liefern (73).

Nitril, $C_6H_3(NO_2)(NH_2)CH_2CN$. Wird erhalten, wenn man seine Acetylverbindung, in 50 Thln. Wasser gelöst, siedend heiss so lange mit Normalalkali versetzt, bis deutlich alkalische Reaction bestehen bleibt. Orangegelbe, zu Gruppen vereinte, schief rhombische Plättchen, welche bei 117—118° schmelzen, sich in Alkohol, Aether und Eisessig lösen, weniger von Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kaltem Wasser aufgenommen werden. Beim Behandeln der salpetersauren Lösung mit salpetriger Säure entsteht die sehr stark explosive Diazoverbindung, $C_6H_3(NO_2)(N_2NO_3)CH_2CN$. Röthliches, undeutlich körnig krystallinisches Pulver (73).

m-Nitro-p-acetamidobenzylcyanid, $C_6H_3(NO_2)(NHC_2H_3O)CH_2CN$. Entsteht beim Eintragen von Acetylamidobenzylcyanid oder der Diacetylverbindung in 8—10 Thle. rothe, rauchende Salpetersäure. Nach 20 Minuten giesst man die Lösung in Wasser. Schwefelgelbe, flache Nadeln oder 4- bis 6eckige Plättchen vom Schmp. 112—113°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und warmem Eisessig,

mässig in Alkohol, Aether und siedendem Wasser, schwach in Schwefelkohlenstoff (73).

m-Nitrophenylamidoessigsäure (108), $C_6H_4NO_2CH(NH_2)CO_2H$. Wird erhalten, wenn man in eine Lösung von Phenylglycocoll in concentrirter Schwefelsäure langsam die berechnete Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1·5 hinzufliessen lässt. Nach einiger Zeit wird das Gemisch in Wasser gegossen, die Schwefelsäure durch Bleicarbonat entfernt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit und die eingedampfte Lösung der Nitrosäure mit Alkohol gefällt. Feine, an beiden Enden zugespitzte, seideglänzende Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind und bei 172° unter Zersetzung schmelzen. In Salzsäure leicht löslich. Liefert durch Diazotirung Nitromandelsäure.

Kupfersalz, $(C_8H_8N_2O_4)_2Cu$. Concentrisch gruppirte, blassblaue Nadeln.

m-Amidophenylamidoessigsäure (108), $C_6H_4(NH_2)CH(NH_2)COOH$. Entsteht durch Reduction der m-Nitrophenylamidoessigsäure. Nach Entzinnung durch Schwefelwasserstoff und Eindampfen (möglichst rasch) zur Trockne wird der gelbe Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, mit Ammoniak schwach übersättigt und mit dem gleichen Volumen Alkohol gefällt. Glänzende Blättchen, welche bei 214° unter Zersetzung schmelzen. Bildet mit Säuren und Basen Salze.

Kupfersalz, blaugrüner, krystallinischer Niederschlag.

Bromnitroamidophenylessigsäure (104), $C_6H_2Br(NO_2)(NH_2)CH_2CO_2H$ · $(CH_2CO_2H:NO_2:NH_2:Br = 1:3:4:5)$. Entsteht aus ihrem aufgelösten Nitril beim Kochen mit 50 Thln. Salzsäure. Nach 20 Minuten giesst man in kaltes Wasser und krystallisirt die Ausscheidung aus Wasser oder verdünntem Alkohol um. Goldgelbe, lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 191—192°, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Aether und Eisessig löslich sind, wenig in Chloroform und Benzol, nicht merklich in Schwefelkohlenstoff. Giebt beim Behandeln mit Amylnitrit, concentrirter Chlor- oder Bromwasserstoffsäure und Alkohol Nitrosomethyldichlorbenzol, $C_6H_3Cl_2CH_2(NO)$, bezw. Nitrosomethyldibrombenzol.

Bromnitroacetamidobenzylcyanid (104), $C_6H_2Br \cdot NO_2 \cdot NH(C_2H_3O) \cdot CH_2CN[CH_2CN:NO_2:NH(C_2H_3O):Br = 1:3:4:5]$. Man erhält es, wenn man Bromacetylamidobenzylcyanid in die 5fache Menge abgekühlter, rauchender Salpetersäure einträgt. Feine, schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 190—191°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig, schwach in Chloroform und Benzol, spurenweise in Aether, nicht merklich in Schwefelkohlenstoff.

m-Sulfophenylamidoessigsäure (108), $C_6H_4(SO_3H)CH(NH_2)CO_2H$. Wird dargestellt durch Behandeln von Phenylamidoessigsäure mit krystallisirter Nordhäuser Schwefelsäure bei 120°. Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure durch Bleicarbonat. Mikroskopisch feine Nadeln, die, einmal ausgeschieden, sich schwer in kaltem Wasser lösen und unlöslich in Alkohol und Aether sind. Beim Schmelzen mit Kali entsteht m-Oxybenzoësäure.

Phenylsulfoessigsäure, $C_6H_5CH(SO_3H)CO_2H$ (109). Durch Verseifung des Ammoniumsalzes ihres Aethylesters mit Barytwasser und Entfernung des Baryts durch Schwefelsäure erhalten. Krystallinische, sehr zerfliessliche Masse.

Kaliumsalz, $C_6H_5CH(SO_3K)CO_2K$. In Wasser leicht lösliche Krystalle.

Calciumsalz, $C_6H_5CH<\begin{smallmatrix}SO_3\\CO_2\end{smallmatrix}>Ca$. In Wasser leicht, in Alkohol kaum lösliche Krystalle.

Bariumsalz. Blättchen, die ziemlich schwer in heissem Wasser, sehr schwer in kaltem löslich sind.

Bleisalz. Krusten oder Blättchen, in Wasser ziemlich schwer löslich.

Zinksalz. Glänzende Blättchen, äusserst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

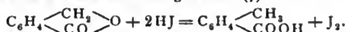
Kupfersalz. Hellblaue Blättchen von derselben Löslichkeit wie das Kaliumsalz.

Methylester. Seine Alkalisalze entstehen beim Kochen von Phenylbromessigsäuremethylester mit concentrirter Alkalibisulfitlösung. Sein Ammoniumsalz, $C_6H_5CH(SO_3NH_4)CO_2CH_3$, bildet grosse, glänzende, quadratische Tafeln.

Aethylester. Sein Ammoniumsalz krystallisirt in quadratischen Tafeln, die leicht in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol löslich sind. Kaliumsalz. Dünne, glänzende Tafeln, sehr leicht in Wasser löslich, ziemlich schwer in heissem Alkohol (109). H. BUNZEL.

o-Toluylsäure,*) $o\text{-}CH_3\cdot C_6H_4\cdot COOH$, wurde zuerst von BIEBER und FITTIG durch Oxydation von o-Xylol, $C_6H_4(CH_3)_2$, mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure, spec. Gew. 1·4, und 2 Vol. Wasser) erhalten (1), sie entsteht ferner durch Oxydation von Cantharen, C_8H_{12}, mittelst concentrirter Salpetersäure (2), durch Verseifen des durch Behandeln von o-Jodtoluol mit Chlorameisensäureester (Aethylchlorcarbonat) und Natriumamalgam entstehenden o-Toluylsäureesters (3), dann durch Verseifen von o-Tolunitril (s. Nitril), auch durch Destillation oder beim Erhitzen von Diorthotoluylsäureamid mit Wasser (4), aus asymmetrischem m-Xylyl-o-tolylketon, $(CH_3)_2C_6H_3\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3(o)$, resp. aus o-Toluylxylid, $CH_3\cdot C_6H_4CONH\cdot C_6H_3\cdot(CH_3)_2$, oder Xyloyltoluid, $(CH_3)_2C_6H_3CO\cdot NHC_6H_4CH_3(o)$, durch Spaltung (5), am besten beim Kochen von Phtlalid mit Jodwasserstoffsäure (127° Schmp.) und gelbem Phosphor (6).

Darstellung. Man erhitzt Phtalid mit etwas mehr als 1 Thl. Jodwasserstoffsäure (Schmp. 127°) und gelbem Phosphor (2 Atome auf 3 Atome Phtalid) im mit Kohlensäure gefüllten Kolben am Rückflusskühler auf 127°. Die Umwandlung von 100 Grm. Phtalid erfordert 8 Stunden. Die ausgefällte Toluylsäure wird mit Soda gelöst, die neutrale Lösung scheidet eingeengt das Natriumsalz, $C_8H_7O_2Na + 2H_2O$, in glänzenden Blättchen ab. Aus dem krystallisirten Natriumsalz erhält man die Säure sofort ganz rein (7).



$$C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}}{>}O + 2HJ = C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{COOH}} + J_2.$$

Das aus o-Toluidin mittelst SANDMEYER's Methode (8) dargestellte o-Tolunitril (am besten wendet man die $1\frac{1}{2}$ fache der berechneten Menge Kupfercyanür an) (9), wird durch $1\frac{1}{2}$ stündiges Kochen mit der vierfachen Menge 75proc. Schwefelsäure verseift (9). Diese Verseifungsmethode ist besser als die von WEITH mit alkoholischem Kali (10).

Die Säure krystallisirt aus verdünnter, wässriger Lösung in langen, glänzenden Nadeln, welche bei 102° schmelzen, wenig in kaltem, leichter in heissem

*) 1) FITTIG u. BIEBER, Ann. 156, pag. 242. 2) PICCARD, Ber. 12, pag. 579. 3) KEKULÉ, Ber. 7, pag. 1007. 4) KRAFFT u. KARSTENS, Ber. 25, pag. 455a. 5) SMITH, Ber. 24, pag. 4051. 6) HESSERT, Ber. 11, pag. 239; RACINE, Ber. 19, pag. 778 Note. 7) RACINE, Ann. 239, pag. 72. 8) SANDMEYER, Ber. 17, pag. 2653. 9) CAHN, Ber. 19, pag. 756. 10) WEITH, Ber. 6, pag. 419. 11) WEITH, Ber. 7, pag. 1057. 12) RACINE, Ann. 239, pag. 76. 13) LELLMANN u. SCHLIEMANN, Ann. 270, pag. 217. 14) FITTIG u. BIEBER, Ann. 156, pag. 243. 15) FITTIG u. RAMSAY, Ann. 168, pag. 246. 16) ADOR u. RILLIET, Ber. 12, pag. 2301. 17) HODGKINSON, Proc. Chem. Soc. 1891, pag. 167; Ber. 25, pag. 748c. 18) RACINE, Ann. 239, pag. 73. 19) WEITH, Ber. 6, pag. 421. 20) HUTCHINSON, Ber. 24, pag. 174a. 21) A. HUTCHINSON, Chem. Soc. 1890, Bd. 1, pag. 957; Ber. 23, pag. 744c; Ber. 24, pag. 174a. 22) HUTCHINSON, Ber. 24, pag. 178a. 23) S. GABRIEL u. PH. HEYMANN, Ber. 24, pag. 786a; Ber. 23, pag. 158a. 24) BILTZ, Ber. 25, pag. 2540. 25) A. SMITH, Ber. 24, pag. 4047. 26) SMITH, Ber. 24, pag 4051. 26a) SALOMON, Ber. 26, pag. 1321. 27) F. KRAFFT u. H. KARSTENS, Ber. 25, pag. 456a. 28) H. THIESING, Journ. f. pr. Chem. 44, pag. 570. 29) FITTIG u. RAMSAY, Ann. 168, pag. 246. 30) WEITH, Ber. 6, pag. 419. 31) WEITH, Ber. 7, pag. 723. 32) MERZ u. WEITH, Ber. 10, pag. 751. 33) GASIOROWSKI u. MERZ, Ber. 18, pag. 1004.

Wasser und sehr leicht in Alkohol löslich sind. Mit Wasserdämpfen ist sie leicht flüchtig, verbrennt mit Chromsäuregemisch behandelt vollständig, dagegen wird sie von verdünnter Salpetersäure (11) und alkalischer Permanganatlösung (2) zu Phtalsäure, $C_8H_6O_4$, oxydirt. Bei Einwirkung von Brom bei 130—140° bei Gegenwart von Wasser entsteht neben Bromtoluylsäure etwas Bromphtalid, $C_6H_3Br<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO}>O$ (12). Die Affinitätsgrösse der Säure ist zu 21·91 bestimmt (13).

Natriumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COONa + 2H_2O$, krystallisirt in glänzenden Blättchen, die an der Luft verwittern, bei 100° leicht das Krystallwasser abgeben und dann bei 227—228° schmelzen; es löst sich in Wasser unter ziemlicher Erwärmung (7).

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COO)_2Ca + 2H_2O$, wird erhalten durch Neutralisation der Säure mit Kalkspathpulver, bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln (14), die sich in Alkohol (spec. Gew. 0·83) schwerer, in Wasser leichter als p-toluylsaures Calcium lösen (Trennung von o- und p-Toluylsäure) (15).

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2)_2Ba + 2H_2O$ (?), wie das Calciumsalz dargestellt, krystallisirt in kleinen, farblosen, in Wasser löslichen Nadeln (14).

Aethylester, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$, ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 733 Millim. Druck bei 219·5° siedet (16) und bei — 10° noch nicht erstarrt. Er entsteht auch aus Di-o-tolylamid beim Erhitzen mit Alkohol (4).

Benzylester, $CH_3 \cdot C_6H_4COOC_7H_7$, ist ein blassgelbes Oel, welches ohne Zersetzung bei 315° siedet. $d^{17} = 1{\cdot}12$ (17).

o-Toluylsäurechlorid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$, ist eine Flüssigkeit, die bei 211° bei 733 Millim. Druck siedet (16).

o-Toluylsäureanhydrid, $(CH_3 \cdot C_6H_4CO)_2O$, krystallisirt aus Aether und Benzol in Nadeln vom Schmp. 36—38°, ist ohne Zersetzung beim Erhitzen über 325° destillirbar; es wird dargestellt aus dem Natriumsalz der Säure (6 Mol.) und Phosphoroxychlorid (1 Mol.) durch Erhitzen bis 150° (18).

o-Toluylsäureamid, $CH_3C_6H_4 \cdot CONH_2$, entsteht aus o-Tolunitril durch Verseifen mit alkoholischem Kali (10), aus Di-o-toluylamid durch Erhitzen mit Wasser oder Alkohol (4), bildet feine, lange, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 138° (19), 140° (20), die sehr leicht in Alkohol, warmem Aether und concentrirter Salzsäure, wenig in kaltem Wasser, dagegen sehr leicht in heissem Wasser löslich sind. Die Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung liefert o-Toluylalkohol (21), in alkalischer Lösung dagegen o Dihydrotolylamid. Schmp. 155—156° (22).

---

34) HEIM, Ber. 16, pag. 1776. 35) CAHN, Ber. 19, pag. 756; KRÖBER, Ber. 23, pag. 1026 36) PINNER, Ber. 23, pag. 2918. 37) LACHMANN, Ber. 12, pag. 1349. 38) KRÜGER, Ber. 18, pag. 1757. 39) CLAUS u. BAEYER, Ann. 274, pag. 309. 40) CLAUS u. BAYER, Ann. 274, pag. 311. 41) CLAUS u. STAPELBERG, Ann. 274, pag. 288. 42) Dieselben, Ann. 274, pag. 293. 43) Dieselben, Ann. 274, pag. 298. 44) Dieselben, Ann. 274, pag. 302. 45) STAPELBERG, Inaug.-Dissert. Freiburg 1892, pag. 45. 46) GABRIEL, Ber. 20, pag. 2234. 47) FOCK, Ber. 20, pag. 2223. 48) GABRIEL u. OTTO, Ber. 20, pag. 2222. 49) JACOBSEN, Ber. 17, pag. 2375; CLAUS u. PIESZCEK, Ber. 29, pag. 3089. 49a) CLAUS u. KUNATH, Journ. f. pr. Chem. (2) 39, pag. 488. 50) CLAUS u. PIESZCEK, Ber. 19, pag. 3088. 51) NOURISSON, Ber. 20, pag. 1016. 52) CLAUS u. BECK, Ann. 269, pag. 208. 53) JACOBSEN u. WIERSS, Ber. 16, pag. 1956. 54) RACINE, Ann. 239, pag. 74. 55) CLAUS u. BECK, Ann. 269, pag. 214. 56) W. WISLICENUS, Ann. 233, pag. 102. 57) JACOBSEN, Ber. 17, pag. 162. 58) FITTIG u. BIEBER, Ann. 156, pag. 244; FITTIG u. RAMSAY, Ann. 168, pag. 250. 59) RACINE, Ann. 239, pag. 77. 60) HÖNIG, Ber. 18, pag. 3449. 61) GABRIEL, Ber. 20, pag. 2231. 62) JACOBSEN, Ber. 14, pag. 39. 63) GLEDITSCH u. MÖLLER, Ann. 250, pag. 378.

o-Toluylthioamid, $oCH_3 \cdot C_6H_4CSNH_2$, entsteht aus o-Tolunitril (23), bildet Krystalle vom Schmp. 88° und giebt mit Aethylenbromid μ-o-Tolylthiazolin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{\lessgtr}^{N}_{S}{\gtrless}C_2H_4$ (23).

o-Toluylsäureamidjodid, $CH_3 \cdot C_6H_4CJ_2 \cdot NH_2$, entsteht aus o-Tolunitril und Jodwasserstoff (24), bildet citronengelbe Krystalle, die bei 98° unter Zersetzung schmelzen.

o-Toluylanilid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CONH \cdot C_6H_5$, entsteht aus Anti-o-tolylphenylketoxim, $\begin{matrix} o\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \| \\ NOH \end{matrix}$, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Wasser (25). Krystalle vom Schmp. 125°.

o-Toluylxylid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CONH \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2$, entsteht aus Xylyl-o-tolylketon, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot COC_6H_4 \cdot CH_3$, beim Erhitzen mit Hydroxylamin im geschlossenen Rohr auf 120° neben Xylyltoluid, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CONH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, bildet rhombische Blättchen vom Schmp. 165°, geht durch Spaltung über in o-Toluylsäure und Metaxylidin (26).

Bromäthyl-o-toluylamid, $CH_2 \cdot Br \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, entsteht beim Schütteln von Bromäthylaminbromhydrat (1 Mol.) mit 70proc. Natronlauge (2 Mol.) und o-Toluylchlorid (1 Mol.) unter Kühlung; krystallisirt aus Ligroïn in weissen, glänzenden Schuppen vom Schmp. 70—71°, geht leicht mit Alkali in das μ-o-Tolyloxazolin, $\begin{matrix} CH_2 \cdot O \\ | \\ CH_2 \cdot N \end{matrix}{\gtrless}C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ (26a), über, giebt mit Phosphorpentasulfid das o-Tolylthiazolin, $C_{10}H_{11}NS$.

Amidoäthyl-o-toluylat, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$, entsteht aus o-Tolyloxazolin mit Säuren unter Aufnahme von 1 Mol. Wasser (26a).

Bromwasserstoffsaures Salz, $C_{10}H_{14}NO_2Br$, am besten durch Eindampfen des Bromäthyl-o-tolylamids mit Wasser erhalten, krystallisirt aus Amylalkohol in farblosen, wasserlöslichen Täfelchen vom Schmp. 155—156°.

Pikrat, $C_{10}H_{13}NO_2 \cdot C_6H_2N_3O_7$, bildet gelbe Nadeln vom Schmp. 187—188°.

Chloräthyl-o-toluylamid, $Cl \cdot C_2H_4NH \cdot CO \cdot C_7H_7$, entsteht beim Eindampfen des o-Tolyloxazolins mit überschüssiger Salzsäure (spec. Gew. 1·19) auf dem Wasserbade, krystallisirt aus Ligroïn in weissen Nadeln vom Schmp. 72—73° (26a).

β-Brompropyl-o-toluylamid, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2NH \cdot CO \cdot C_7H_3$, entsteht analog der Bromäthylverbindung, krystallisirt aus Benzol oder Ligroïn in farblosen Nadeln vom Schmp. 85—86°, geht durch Kochen mit Kali über in β-Methyl-(μ-)o-Tolyloxazolin, $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH \cdot O \\ | \\ CH_2 \cdot N \end{matrix}{\gtrless}C \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$; in wässriger Lösung eingedampft, liefert es das Bromhydrat des β-Amidopropyl-o-toluylats, $(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \cdot O \cdot CO \cdot C_7H_7) \cdot HBr$, Krystalle vom Schmp. 139—140° (26a); giebt mit Phosphorpentasulfid erhitzt β-Methyl(μ-)o-tolylthiazolin, $C_{12}H_{13}NS$.

β-Chlorpropyl-o-toluylamid, $CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2NH \cdot CO \cdot C_7H_7$, entsteht beim Eindampfen von Methyl-o-tolyloxazolin mit überschüssiger Salzsäure (spec. Gew. 1·19), krystallisirt aus Ligroïn in weissen Nadeln vom Schmp. 84°.

Imidodi-o-toluylamid, $oCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH)NH \cdot COC_6H_4CH_3(o)$, entsteht bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure (ca. 7 Thle.) auf o-Tolunitril (10 Thle.) bei 60—70° und bildet kleine, glänzende Prismen vom Schmp. 103° (4).

Di-o-toluylamid, $oCH_3C_6H_4 \cdot CONH \cdot COC_6H_4 \cdot CH_3(o)$, wird aus Imidodi-o-toluylamid durch Erwärmen in saurer Lösung erhalten, bildet feine Krystalle vom Schmp. 147—148° (27); zerfällt beim Destilliren in o-Tolunitril und o-Toluylsäure, beim Erhitzen mit Wasser in Toluylamid und o-Toluylsäure, mit Alkohol in o-Toluylamid und o-Toluylsäureäthylester.

Methylendi-o-toluylamid, $CH_2 \cdot [NH \cdot CO \cdot C_6H_4CH_3(o)]_2$, entsteht aus 1 Mol. festem Paraformaldehyd, 2 Mol. Tolunitril in Eisessig gelöst und concentrirter Schwefelsäure, wird durch Umkrystallisiren aus Chloroform rein gewonnen, bildet eine gelatinöse Masse vom Schmp. 199° (uncorr.) (28).

o-Toluylsäurenitril, $oCH_3C_6H_4 \cdot CN$, entsteht beim Glühen von o-toluylsulfonsaurem Kalium mit Cyankalium (29); beim Erhitzen von Pseudotoluylsenföl, $CH_3 \cdot C_6H_4N \cdot CS$ (Schmp. 227°), mit Kupferpulver (30); beim Kochen von Iso-o-Tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_4NC$ (31), beim Erhitzen von o-Jodtoluol mit Cyansilber auf 350° (32), beim Ueberleiten von o-Formyltoluid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO \cdot NH_2$, über erhitzten Zinkstaub (33), beim Erhitzen von o-Trikresylphosphat, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3PO_4$, mit Cyankalium im Wasserstoffstrom bis ca. 220° (34); aus o-Toluidin mittelst SANDMEYER's Methode (o-Diazotoluolsalz und Kupfercyanürcyankalium) (35).

Flüssigkeit vom Schmp. 203—204° (corr.) (30). Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali geht es in Toluylamid (30), beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° in Toluylsäure über. Zum Unterschiede von p-Tolunitril liefert es keinen Imidoäther (36). Bei längerer Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (ca. 7 Thle.) auf o-Tolunitril (10 Thle.) bei 60—70° entsteht Imidodi-o-tolylamid (27).

Isonitrilchlorid, $CH_3 \cdot C_6H_4N \cdot CCl_2$, entsteht bei Einwirkung von Chlor auf mit Chloroform verdünntem o-Toluylsenföl (37); siedet bei 218°, ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich mit Alkohol, Eisessig und Kalilauge unter heftiger Reaction. — Mit alkoholischer Kalilauge entstehen o-Toluylurethan, $o\text{-}CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot OC_2H_5$ (Schmp. 46°) und o-Ditoluylharnstoff, $CO{<}^{NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}_{NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3}$ (Schmp. 250°), mit Natriumalkoholat wird nur das Urethan, durch Erhitzen des Chlorids mit Wasser im zusammengeschmolzenen Rohr auf 100° der o-Ditoluylharnstoff erhalten (37).

Substitutionsprodukte der o-Toluylsäure.

Chlortoluylsäuren, $C_8H_7ClO_2$, $CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot COOH$.

a) (a-)m-Chlor-o-toluylsäure, $(COOH:CH_3:Cl = 1:2:5)$, entsteht neben p-Chlor-o-toluylsäure durch Kochen des entsprechenden Chlor-o-Xylols $(CH_3:CH_3:Cl = 1:2:4)$ mit verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1·19—1·20); die Trennung der Säuren geschieht durch das Calciumsalz, das Salz der a-Säure ist in Wasser schwerer löslich als jenes der v-Säure. Die Säure krystallisirt aus heissem Alkohol in derben, dicht verwachsenen Nadeln, aus siedendem Wasser, worin sie sehr schwer löslich ist, in feinen, dendritischen Prismen. Schmp. 166° (38), 130° und 137° (39) (beim Gewinnen der Säure durch Chloriren der o-Toluylsäure).

Mit Kali geschmolzen liefert sie die (a-)o-Methyl-m-Oxybenzoësäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot COOH(COOH:CH_3:OH = 1:2:5)$, durch Kaliumpermanganat wird sie zur a-Chlorphtalsäure oxydirt.

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot COO)_2Ca + 2H_2O$, ist selbst in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in kurzen, harten Prismen.

b) (v-)m-Chlor-o-Toluylsäure, ($COOH:CH_3:Cl = 1:2:3$), entsteht aus dem (v-)m-Chlor-o-xylol durch Kochen mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·19 bis 1·20°), dann durch direktes Chloriren der o-Toluylsäure neben (a-)m-Chlor-o-toluylsäure (40), bildet in Alkohol leicht lösliche Nadeln, die bei 154° (38), 155° (40) und 156° (40) schmelzen; wird in schwach alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat zu p-Chlorphtalsäure oxydirt (38).

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3ClCO_2)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in langen, wohlausgebildeten Prismen, die in heissem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

c) p-Chlor-o-toluylsäure, ($COOH:CH_3:Cl = 1:2:4$), entsteht neben der m-Chlortoluylsäure aus Chlor-o-Xylol (s. oben) (38), ferner aus m-Chlor-a-o-Acetyltoluol (41) durch Ueberführung in p-Chlor-o-Tolunitril und Verseifen des letzteren mit Alkali; krystallisirt aus Alkohol in derben Prismen, aus Wasser in feinen, miskroskopischen Nadeln vom Schmp. 130° (38), 170° und 172° (41), liefert mit Kali geschmolzen o-Methyl-p-oxybenzoësäure, mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure liefert sie p-Chlorphtalsäure (41); sie ist in heissem Wasser leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig.

Kaliumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2K + H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln.

Ammoniumsalz, $C_8H_6ClO_2NH_4$, feine Nadeln, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Calciumsalz, $(C_8H_6ClO_2)_2Ca + 3H_2O$, ist in Wasser leicht löslich, bildet kleine, derbe Krystalle (38).

Bariumsalz, $(C_8H_6ClO_2)_2Ba + 4H_2O$, ist in Wasser leichter löslich als das Calciumsalz, krystallisirt in feinen, farblosen Nädelchen.

p-Chlor-o-Toluylsäure-Aethylester, $CH_3 \cdot C_6H_3ClCO_2 \cdot C_2H_5$, entsteht u. A. aus dem Säureamid durch 4–5 stündiges Erhitzen desselben mit Aethylnitrit im geschlossenen Rohr auf 140°, ist eine schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit von angenehm obstartigem Geruch, ist in Wasser unlöslch, leicht löslich in Alkohol, Aether etc.; Schmp. 258°.

p-Chlor-o-toluylsäureamid, $CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CONH_2$($COOH:CH_3 \cdot Cl = 1:2:4$), entsteht als intermediäres Produkt bei der Verseifung des Nitrils mit Kalilauge, ist selbst in heissem Wasser nicht leicht löslich und krystallisirt auch aus Alkohol und Aether in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 183°; mehrstündiges Kochen mit Wasser führt es in das Ammoniumsalz über.

p-Chlor-o-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot ClCN$, entsteht aus p-Chlor-o-toluidin, $CH_3 \cdot C_6H_3ClNH_2$ (erhalten aus p-Chlor-o-Acettoluid), in gewöhnlicher Weise nach SANDMEYER's Methode (41), ist mit Wasserdämpfen leicht überzutreiben und wird auf diese Weise als ein schwach gelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. In warmem Wasser wenig löslich; Nadeln vom Schmp. 67° (41).

a-o-p-Dichlor-o-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot Cl \cdot Cl \cdot COOH$($COOH:CH_3:Cl:Cl = 1:2:4:6$), entsteht aus dem entsprechenden Nitril durch 10–12 stündiges Kochen mit alkoholischer Kalilösung (2 Grm. Nitril, 5 Grm. Kali, 50 Cbcm. Alkohol und 30 Grm. Wasser); ist in Wasser wenig, in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in farblosen, kleinen, glänzenden Nadeln. Schmp. 181° (42).

a-o-p-Dichlor-o-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot Cl \cdot Cl \cdot CN$, entsteht in guter Ausbeute nach der gewöhnlichen Methode aus dem Toluidin, $CH_3 \cdot C_6H_2Cl\,ClNH_2$ (42), bildet farblose Krystalle vom Schmp. 92°, ist in Wasser kaum löslich, mit Wasserdämpfen aber flüchtig.

a-o-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot ClNO_2 \cdot COOH$($COOH:CH_3:Cl:NO_2 = 1:2:4:6$), ist aus dem entsprechenden Nitril dargestellt worden; krystallisirt in feinen, stahlglänzenden Nadeln. Schmp. 189°, löst sich wenig in heissem Wasser, schwer in Petroläther, leicht in Aether und Alkohol (43).

a-o-Nitro-p-chlor-o-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_2ClNO_2 \cdot CN$, wird nach gewöhnlicher Methode aus o-Nitro-p-chlor-o-toluidin erhalten, krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, glasglänzenden Prismen vom Schmp. 140°, ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig (43).

m-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot NO_2Cl \cdot COOH \cdot$($COOH:CH_3:NO_2:Cl = 1:2:3:4$), entsteht als Nebenprodukt bei der Nitrirung der p-Chlor-o-toluylsäure (44), krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden Prismen vom Schmp. 186°.

Kaliumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_2NO_2 \cdot ClCOOK + H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich.

Magnesiumsalz $(CH_3 \cdot C_6H_2NO_2 \cdot ClCO_2)_2Mg + 5H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich, krystallisirt in feinen, farblosen, glänzenden Nädelchen.

a-m-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot COOH$ ($COOH:CH_3:Cl:NO_2 = 1:2:4:5$), entsteht sowohl durch Nitrirung der p-Chlor-o-toluylsäure als auch aus dem entsprechenden Nitrochlor-o-toluidin durch Austausch der Amidogruppe gegen Carboxyl; krystallisirt in grossen, glasglänzenden, prismatischen Säulchen vom Schmp. 193°.

Kaliumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot COOK + \frac{1}{2}H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in derben, glatten Prismen.

Magnesiumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2NO_2 \cdot Cl \cdot CO_2)_2Mg + 4H_2O$, ist in Wasser schwerer löslich, als das isomere Salz der m-(3)-Nitrosäure; krystallisirt in kleinen, fünfkantigen Säulen mit platter Abstufung.

a-m-Nitro-p-Chlor-o-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_2NO_2Cl \cdot CN$, entsteht nur schwierig aus dem entsprechenden Toluidin (45), bildet beim Uebertreiben mit Wasserdampf ein gelbes, schnell erstarrendes Oel, krystallisirt aus Alkohol in grossen, regelmässigen Prismen vom Schmp. 86°, ist in heissem Wasser etwas löslich (44).

a-m-Nitro-p-Anilido-o-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2NO_2 \cdot (NHC_6H_5) \cdot COOH$ ($COOH:CH_3:NHC_6H_5:NO_2 = 1:2:4:5$), entsteht aus der a-m-Nitro-p-chlor-o-toluylsäure durch $1\frac{1}{2}$ stündiges Digeriren mit dem 3fachen Gewicht von Anilin bei 160—170°, bildet schöne, orangerothe Nadeln vom Schmp. 223° (44).

a-m-, m-Dinitro-p-chlor-o-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6HNO_2 \cdot Cl \cdot NO_2 \cdot COOH$ ($COOH:CH_3:NO_2:Cl:NO_2 = 1:2:3:4:5$), entsteht aus obiger Mononitrosäure bei weiterem Nitriren als einziges Produkt, krystallisirt aus Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, wie aus Alkohol und Aether in Nädelchen vom Schmp. 212°.

ω-Chlor-o-Toluylsäureamid (o-Cyanmethylbenzamid), $CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$, entsteht beim Erwärmen einer Lösung von 1 Grm. a-Cyanbenzylchlorid, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2Cl$, in 4 Cbcm. concentrirter Schwefelsäure auf 80—90°; das Reactionsprodukt wird nach $\frac{1}{2}$ Stunde unter Kühlung in Wasser gegossen, wobei ein Krystallbrei ausfällt. Aus Alkohol krystallisiren feine Nadeln vom Schmp. 190° (ca.), die in kaltem Wasser unlöslich sind. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zerfällt das Amid grösstentheils unter Bildung von Phtalid und Salmiak (46), durch längeres Erhitzen auf 150—160° wird es in das isomere salzsaure Pseudophtalimidin, $C_6H_4 {<}^{CH_2}_{CO}{>} NH \cdot HCl$, umgelagert.

ω-Chlor-o-toluylsäurenitril (o-Cyanbenzylchlorid), $CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CN$, entsteht beim Einleiten trocknen Chlorgases in nahezu siedendes o-Tolunitril

(o-Cyantoluol), bildet farblose, glasglänzende, monosymmetrische (47) Krystalle vom Schmp. 60—61·5° und siedet bei 252° unter 758·5 Millim. Druck; ist in heissem Wasser leicht löslich und geht bei Behandlung mit concentrirter H_2SO_4 in das ω-Cyan-o-toluylsäureamid über (48).

Brom-o-toluylsäuren, $C_8H_7BrO_2$, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot COOH$.

a) (a-)m- oder p-Brom-o-toluylsäure, $COOH:CH_3:Br = 1:2:5$(?) oder 4), entsteht bei anhaltendem Kochen von Brom-o-Xylol mit verdünnter Salpetersäure (1:5) am Rückflusskühler (49); krystallisirt aus Wasser in sehr kleinen Nadeln, aus heissem Alkohol in flachen, seideglänzenden Prismen vom Schmp. 174—176°; ist in kaltem Wasser gar nicht, in heissem sehr leicht löslich. Mit Kali geschmolzen liefert sie o-Methyl-m-Oxybenzoësäure, ($COOH:CH_3:OH = 1:2:5$).

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3BrCO_2)_2Ca + 2H_2O$, bildet kleine, wohlausgebildete Prismen.

b) (a-)m-Brom-o-toluylsäure, ($COOH:CH_3:Br = 1:2:5$), entsteht bei längerem Erhitzen von Brom-o-Aethyltoluol mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·1) im Rohr auf 190—200° (50), ferner aus (a-)m-Brom-o-tolunitril durch Verseifen mit Kali (49); bildet feine Nädelchen vom Schmp. 118°, die in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether löslich sind. Mit Alkalien wie mit Kalk und Baryt entstehen leicht lösliche krystallisirende Salze. Blei- und Silbersalze bilden weisse, das Kupfersalz einen grünen Niederschlag (49a).

c) p-Brom-o-toluylsäure, ($COOH:CH_3:Br = 1:2:4$), wird erhalten beim Verseifen des aus p-Brom-o-Toluidin (Schmp. 57°) nach SANDMEYER's Methode gewonnenen Nitrils mit concentrirter Schwefelsäure (51) bildet aus Alkohol Nadeln vom Schmp. 187°, leicht löslich in Alkohol, wenig in siedendem Wasser, sublimirt in Nadeln und wird durch Kaliumpermanganatlösung zu a-Bromphtalsäure, ($COOH:COOH:Br = 1:2:4$), oxydirt (49a).

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Br \cdot CO_2)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser leicht löslich.

p-Brom-o-toluylsäureamid, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Br \cdot CONH_2$, entsteht neben der Säure beim Kochen des entsprechenden Nitrils (10 Grm.) mit einer Lösung von Natronhydrat (10 Grm.) in Alkohol (100 Cbcm.) (51); bildet aus Alkohol perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 180°, sublimirt in Nadeln, die bei 181—182° schmelzen. (Löslichkeit in siedendem Alkohol 1:10).

p-Brom-o-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CN$, aus p-Brom-o-toluidin nach SANDMEYER's Methode gewonnen, bildet aus Alkohol lange Nadeln vom Schmp. 70° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

a-Nitro-o-Brom-α-toluylsäure, $COOH:CH_3:Br:NO_2 = 1:2:4:5$), entsteht beim Erhitzen der p-Brom-o-toluylsäure mit der 6—8fachen Menge rauchender Salpetersäure (spec. Gew. 1·52) auf 50° neben etwas m-Nitro-p-brom-o-toluylsäure, ($COOH:CH_3:Br:NO_2 = 1:2:4:3$). Die Trennung geschieht mittelst fractionirter Krystallisation der Magnesiumsalze, das Salz der letzteren ist sehr leicht in Wasser löslich. Die Säure ist in Wasser schwer, in Alkohol, Aether Chloroform dagegen leicht löslich, ist mit Wasserdampf flüchtig und sublimirt unzersetzt in feinen Nadeln (Schmp. 200°) (52); aus Alkohol bildet sie Krystallnadeln vom Schmp. 199—200°.

Kaliumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot NO_2 \cdot COOK + H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Nadeln.

Natriumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot NO_2 \cdot COONa + 4H_2O$, ist in Wasser leicht löslich, bildet beim langsamen Eindunsten grosse, perlmutterglänzende Krystallblättchen.

Magnesiumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2BrNO_2 \cdot CO_2)_2Mg + 7H_2O$, ist in Wasser etwas leichter löslich als das Bariumsalz und krystallisirt in farblosen, glasglänzenden Nadeln (52).

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot NO_2 \cdot CO_2)_2Ba + 4H_2O$, ist in Wasser weniger leicht löslich und krystallisirt in langen, spiessförmigen Nadeln.

m-Nitro-p-brom-o-toluylsäure, $(COOH:CH_3:NO_2:Br = 1:2:3:4)$, entsteht neben der a-Nitro-p-brom-o-toluylsäure (s. oben), ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem ziemlich, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich; krystallisirt in weissen Nädelchen, die mit Wasserdampf nicht flüchtig sind, aber unzersetzt sublimiren und bei 220° schmelzen (52).

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot CO_2)_2Ba + H_2O$, ist in Wasser weit leichter löslich als die isomere 5-Nitroverbindung, krystallisirt in weissen, undurchsichtigen Warzen.

Magnesiumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot NO_2 \cdot CO_2)_2Mg$, ist in Wasser so leicht löslich, dass es daraus nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

o-Nitro-p-brom-o-toluylsäure, $COOH:CH_3:Br:NO_2 = 1:2:4:6)$, kann nicht durch Nitriren der p-Bromtoluylsäure erhalten werden, sondern wird aus dem o-Nitro-p-brom-o-tolunitril dargestellt (52), bildet feine, weisse Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser, in Alkohol, Aether und Petroläther leicht löslich sind und bei 226° schmelzen; sublimirt unzersetzt.

o-Nitro-p-brom-o-toluylsäueamid, $CH_3 \cdot C_6H_2BrNO_2 \cdot CONH_2$, durch mehrstündiges Kochen des entsprechenden Nitrils mit Schwefelsäure erhalten, ist in kochendem Wasser, in Alkohol und Aether löslich, krystallisirt in kleinen, kurzen, glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 235°.

o-Nitro-p-brom-o-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot NO_2 \cdot CN$, dargestellt aus o-Nitro-p-brom-o-toluidin (Schmp. 144°) (52), krystallisirt in schönen, glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 106—107°, ist in kaltem Wasser gar nicht, in heissem etwas, in Alkohol und Aether leicht löslich. Mit Wasserdampf schwer flüchtig, sublimirt unzersetzt in Nadeln; geht durch Kochen mit Schwefelsäure von mittlerer Concentration in das Säureamid, dann durch weiteres 8- bis 10 stündiges Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure im Rohr auf 230—250° in die Säure über.

d) (v-)o-Brom-o-toluylsäure $(COOH:CH_3:Br = 1:2:6)$, entsteht bei mindestens 24 stündiger Einwirkung von überschüssigem Brom auf o-Toluylsäure (53) oder durch Bromiren des Silbersalzes der o-Toluylsäure (54), krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln vom Schmp. 167°, ist fast unlöslich in Petroleumäther und kaltem Wasser, schwer in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich; ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Beim gelinden Schmelzen mit Kali entsteht die o-Oxy-o-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot COOH \cdot (COOH:CH_3:OH = 1:2:6)$. Mit verdünnter Salpetersäure (Säure von 1·39 mit 3 Vol. Wasser) wird sie zu Bromphtalsäure oxydirt (Schmp. 156—158° (54). Die Salze sind nicht gut krystallisirbar.

Calciumsalz, $(C_8H_6BrO_2)_2Ca + H_2O$(?). Dichte, krystallinische Krusten.

Bariumsalz, $(C_8H_6BrO_2)Ba + 5H_2O$, krystallisirt in zu kleinen Warzen vereinigten, leicht löslichen Blättchen.

Methylester, $C_8H_6BrO_2 \cdot CH_3$, aus Toluylsäure, Methylalkohol und Salzsäure nach gewöhnlicher Methode dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen vom Schmp. 44—46°, unlöslich in Wasser.

Dibrom-o-toluylsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2COOH$.

α-m-p-Dibrom-o-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot BrCOOH(COOH:CH_3:Br:Br = 1:2:4:5)$, entsteht bei dreistündigem Erhitzen der o-Toluylsäure mit Brom und Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° (55), bildet farblose, glas-

glänzende Krystallnadeln und schmilzt bei 210°, ist in kochendem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in kaltem Wasser dagegen wenig löslich; sublimirt unverändert.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2)_2Ba + 6H_2O$, farblose, glänzende Nadeln, im Wasser ziemlich leicht löslich.

o-p-Dibrom-o-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot Br \cdot COOH(COOH:CH_3:Br:Br = 1:2:4:6)$, entsteht aus o-p-Dibrom-o-toluidin durch Ersetzung des Amidoesters durch Carboxyl (55). Das aus Dibrom-o-toluidin nach gewöhnlicher Weise gewonnene Nitril wird durch concentrirte Schwefelsäure in das Amid, dieses durch 10stündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 250° in die Säure übergeführt. Die Säure krystallisirt in farblosen, feinen Nadeln vom Schmp. 157° (55), ist schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Sublimirt unzersetzt zu schönen, glänzenden Nadeln.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2Br_2CO_2)_2Ba + H_2O$, ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt in weissen Krystallkrusten.

o-p-Dibrom-o-toluylsäureamid, $CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot Br \cdot CONH_2$, entsteht aus dem Nitril durch anhaltendes Kochen mit concentrirter Schwefelsäure (2 Thle. Hydrat und 1 Thl. Wasser), krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln und Säulchen, die in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem Wasser etwas mehr, in Alkohol reichlich löslich sind. Schmp. 198°. Nur schwer zu Toluylsäure und Ammoniak zu hydriren.

o-p-Dibrom-o tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot Br_2CN$, in gewöhnlicher Weise aus o-p-Dibrom-o-toluidin erhalten, krystallisirt in schönen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 86°, die in kochendem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform löslich sind. Sublimirt unzersetzt und ist mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig; ist geruchlos, hat aber einen herben Geschmack (55).

ω-Cyan-o-toluylsäure (Benzylcyanidcarbonsäure), $CN \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, entsteht als Kaliumsalz bei 3—4stündigem Erhitzen gleicher Mengen von Phtalid und trockenem Cyankalium (96%) auf 180—185° im Oelbade (56). In wenig Wasser gelöst, werden Verunreinigungen mit etwas verdünnter Salzsäure ausgefällt, dann die Säure durch mehr Salzsäure als ein körnig-krystallinischer Niederschlag erhalten, der aus schwach erwärmtem Eisessig umkrystallisirt wird. Krystallinisches Pulver, das bei 116° unter Zersetzung schmilzt, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, fast gar nicht in Wasser und kaltem Eisessig, geht beim Kochen mit Alkali in Phenylessig-o-Carbonsäure, $C_9H_8O_4$, über (56).

Calciumsalz, $(C_9H_6NO_2)_2Ca + 2H_2O$, bildet glänzende Blättchen.

Bariumsalz ist leicht in Wasser löslich.

Silbersalz ist amorph und unbeständig.

Nitro-o-toluylsäuren, $CH_3C_6H_3(NO_2) \cdot COOH$.

a) α- oder (a-)m-Nitro-o-toluylsäure, $(COOH:CH_3:NO_2 = 1:2:5)$, entsteht neben der (v)-Säure beim Nitriren der o-Toluylsäure (53), neben der γ-Säure bei der Oxydation des Nitro-o-Xylols (57).

Darstellung. Man erwärmt o-Toluylsäure mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·4) auf dem Wasserbade, auf Wasserzusatz fällt nach beendigter Reaction ein Säuregemenge aus, welches wiederholt aus verdünntem Alkohol (5—10%) umkrystallisirt wird, wobei sich zunächst die α-Säure abscheidet. Die vollständige Trennung gelingt durch das Calciumsalz (53).

Die Säure krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmp. 179°, ist selbst im siedenden Wasser sehr wenig löslich, mit Wasser-

dämpfen schwer flüchtig. Mit Zinn und Salzsäure reducirt, liefert sie (a-)m-Amido-o-toluylsäure.

Kaliumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot COOK + H_2O$, lange, durchsichtige Nadeln.

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3NO_2CO_2)_2Ca + 2H_2O$, bildet harte, spitzige Nadeln.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3NO_2CO_2)Ba + 2H_2O$, feine, leicht lösliche Nadeln.

b) β- oder (v-)m-Nitro-o-toluylsäure, $(COOH:CH_3:NO_2 = 1:2:3)$, entsteht neben der α-Säure beim Nitriren der o-Toluylsäure (53, 57), krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 145° (58), ist sehr leicht löslich in Alkohol, auch in heissem Wasser oder sehr verdünntem Alkohol leichter als die α-Säure; ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot CO_2)_2Ca + 2H_2O$, bildet Krystallkrusten.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3NO_2CO_2)_2Ba + 2H_2O$, gleicht dem Salz der α-Säure.

c) γ- oder p-Nitro-o-toluylsäure, $(COOH:CH_3:NO_2 = 1:2:4)$, entsteht neben der α-Säure bei 48stündigem Kochen am Rückflusskühler von 25 Grm. (a)-o-Nitroxylol mit 500 Cbcm. Wasser und 250 Cbcm. Salpetersäure (spec. Gew. 1·4 (57). Die Trennung erfolgt mittelst der gut, in verschiedenen Formen krystallisirenden Bariumsalze durch mechanische Auslese; krystallisirt aus Wasser in langen, glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 152°, ist in Alkohol und heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslich.

Bariumsalz, $(C_8H_6NO_4)_2Ba + 5H_2O$, ist leicht löslich und krystallisirt in sehr grossen durchsichtigen, flachen Prismen.

Dinitro-o-toluylsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2COOH$.

m-m-Dinitro-o-toluylsäure, $(COOH:CH_3:NO_2:NO_2 = 1:2:3:5)$, wird erhalten bei 24stündigem Stehen einer Lösung von α- oder β-Nitro-o-toluylsäure in einem kaltem Gemisch gleicher Volumen concentrirter Schwetelsäure und rauchender Salpetersäure (53), krystallisirt aus siedendem Wasser, worin sie ziemlich löslich, in langen, spröden Nadeln vom Schmp. 206°. Mit verdünnter Salpetersäure 5 Stunden auf 170° erhitzt, liefert sie Dinitrophtalsäure, $(COOH:COOH:NO_2:NO_2 = 1:2:3:5)$.

Bariumsalz, $[CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2CO_2]_2Ba + 2H_2O$, ist in Wasser sehr leicht löslich (59).

Methylester, $CH_3C_6H_2(NO_2)_2CO_2 \cdot CH_3$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln. Schmp. 73—74°.

Amido-o-toluylsäuren, $CH_3C_6H_3(NH_2)COOH$, entstehen aus den α-, β- oder γ-Nitrotoluylsäuren durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (53, 57).

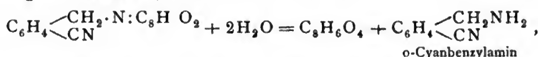
a) α- oder (a-)m-Amido-o-tolylsäure, $(COOH:CH_3:NH_2 = 1:2:5)$, krystallisirt aus Wasser in kleinen Prismen. Schmp. 196°, ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und heissem Alkohol leicht löslich und liefert bei Behandlung mit salpetriger Säure die bei 172 °schmelzende (a-)m-Oxy-o-toluylsäure (57).

b) (β-) oder (v-)m-Amido-o-toluylsäure, $(COOH:CH_3NH_2 = 1:2:5)$, bildet aus Wasser kleine, glasglänzende Nadeln (Schmp. 191°), ist schon in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und wird durch salpetrige Säure in (v-)m-Oxy-o-toluylsäure übergeführt (53, 57).

c) γ- oder p-Amido-o-toluylsäure, $COOH:CH_3:NH_2 = 1:2:4)$, entsteht auch beim Erhitzen von p-Nitrophtalid, $C_6H_3(NO)_2\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$, mit Jodwasserstofisäure und Phosphor im geschlossenen Rohr auf 205° (60), krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln. Schmp. 153° (60), ist schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und Aether, leicht in heissem Alkohol, schwer in

Chloroform und Benzol löslich; sublimirt in feinen Nadeln. Nach JACOBSEN schmilzt die Säure bei ca. 165° unter Zersetzung und zerfällt bei längerem Erhitzen auf 200° in CO_2 und m-Toluidin (57). Salpetrige Säure führt sie in p-Oxy-o-toluylsäure über.

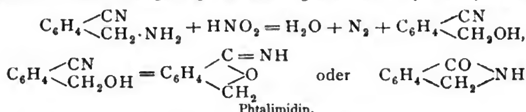
ω-Amido-o-Toluylsäurenitril(o-Cyanbenzylamin), $NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$, entsteht bei 2 stündiger Digestion von o-Cyanbenzylphtalimid, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2N : C_8H_4O_2$, mit rauchender Salzsäure (4 Cbcm. auf je 1 Grm. Substanz) unter Abspaltung von Phtalsäure,



$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_2 \cdot N : C_8H_4O_2 \\ \diagdown CN \end{matrix} + 2H_2O = C_8H_6O_4 + C_6H_4\begin{matrix} \diagup CH_2NH_2 \\ \diagdown CN \end{matrix},$$

o-Cyanbenzylamin

(61). Das Nitril ist krystallinisch, löst sich leicht in kaltem Wasser mit alkalischer Reaction und zieht Kohlensäure an, durch salpetrige Säure wird es in Phtalimidin übergeführt, unter Umlagerung des zuerst gebildeten o-Cyanbenzylalkohols,



$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CH_2 \cdot NH_2 \end{matrix} + HNO_2 = H_2O + N_2 + C_6H_4\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CH_2OH, \end{matrix}$$

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown CH_2OH \end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix} \diagup C = NH \\ \quad > O \\ \diagdown CH_2 \end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{matrix} NH$$

Phtalimidin.

Chlorhydrat, $C_8H_8N_2 \cdot HCl + H_2O$, glänzende Nadeln.

Pikrat, $C_8H_8N_2C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, schwer löslicher, gelber Niederschlag.

Platinsalz, pulvriger, krystallinischer Niederschlag.

Oxy-o-toluylsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_3(OH) \cdot COOH$, sind unter den Phenolsäuren abgehandelt, s. dieses Wörterbuch Bd. IX, pag. 16 ff.

Dioxy-o-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot COOH$, s. Bd. IX, pag. 27 ff.

m-Sulfo-o-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (SO_3H) \cdot COOH (COOH : CH_3 : SO_3H = 1:2:5)$, entsteht bei 2—3 stündigem Erhitzen von 1 Thl. o-Toluylsäure mit 5 Thln. gewöhnlicher Schwefelsäure auf 160° (53), bildet beim Abkühlen auf 0° eine weiche, langfasrige, krystallinische Masse, löst sich sehr leicht in Wasser, weniger in verdünnter Schwefelsäure. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd liefert das Natriumsalz die (v-)m-Oxy-o-toluylsäure.

Natriumsalz ist eine gummiartige, hygroskopische Masse.

Bariumsalz bildet aus mikroskopisch feinen Nadeln bestehende Krusten.

Disulfo-o-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2(SO_3H)_2COOH$, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen reiner o-Toluylsäure mit der 4 fachen Menge krystallisirter Pyroschwefelsäure auf 170° (53), bildet mikroskopische, in Wasser leicht lösliche Nadeln, liefert beim Schmelzen mit Kali eine Dioxy-o-toluylsäure, die Kresorsellinsäure, $C_8H_8O_4$.

Natriumsalz nicht krystallinisch zu erhalten.

Bariumsalz amorph, leicht löslich.

Sulfamin-o-toluylsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_3(COOH) \cdot SO_2NH_2$.

a) (a-)m-Sulfamin-o-toluylsäure, $(COOH : CH_3 : SO_2NH_2 = 1:2:5)$, entsteht neben der p-Säure bei allmählichem Zusatz von 40 Grm. Kaliumpermanganat in 3 Liter Wasser zu einer Lösung von 20 Grm. reinem o-Xylolsulfamid, $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ und 10 Grm. Kalihydroxyd in 1 Liter warmem Wasser und Erhitzen auf 60—70° (62). Durch Salzsäure werden aus der concentrirten Lösung die Säuren gefällt und mittelst der Kalisalze getrennt, das Kaliumsalz der p-Säure krystallisirt zuerst aus. Die Säure bildet schöne, lange Nadeln vom Schmp. 243°, ist weniger leicht in heissem Wasser löslich als die p-Säure, nur

wenig in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, in Chloroform nur spurenweise löslich (62). Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 180—190° wird die o-Toluylsäure erhalten, beim Schmelzen mit Kali geht sie in die m-Oxy-o-toluylsäure über.

Kaliumsalz krystallinische Masse.

Ammoniaksalz leicht löslich.

Kupfersalz grosse, hellblaue, sechsseitige Tafeln.

Silbersalz kleine, zu Warzen vereinigte Prismen.

p-Sulfamin-o-toluylsäure, ($COOH:CH_3:SO_2NH_2 = 1:2:4$), entsteht neben der (a-)m-Sulfamin-o-toluylsäure (62), bildet lange Nadeln vom Schmp. 127°, ist in heissem Wasser leichter löslich als die m-Säure, in kaltem Wasser nur wenig, in Chloroform gar nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich. — Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180—190° in o-Toluylsäure, Ammoniak und Schwefelsäure, liefert mit Kali geschmolzen die p-Oxy-o-Toluylsäure.

Kalisalz grosse, rhomboëdrische, glasglänzende Krystalle.

Ammoniaksalz gut krystallisirt.

Kupfersalz hellblaue, würfelartige Krystalle, in Kalilauge mit dunkelblauer Farbe löslich.

Silbersalz lange, seideglänzende, leicht lösliche Nadeln.

o-Tolursäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CONH \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht beim Behandeln des o-Toluylchlorids mit Glycocoll und Natronlauge, findet sich auch nach Einnehmen von Toluylsäure im Harn (63). Krystalle vom Schmp. 162·5°, in Wasser weit leichter löslich als die isomere p Tolursäure.

m-Toluylsäure*), $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH (COOH:CH_3 = 1:3)$, entsteht bei der Behandlung von Brom-m-toluylsäure mit Natriumamalgam (1), ferner durch Oxydation von rohem m-Xylol mit verdünnter Salpetersäure (2), beim Erhitzen von reinem m-Xylol mit verdünnter Salpetersäure in geschlossenen Röhren auf 130—150° (3), beim Erhitzen von uvitinsaurem Kalk mit der Hälfte seines Gewichts frisch bereiteten trocknen Kalkhydrats (4), dann auch durch Verseifen von m-Toluylsäurenitril (5).

Darstellung. Man kocht aus gereinigtem m-xylolsulfonsaurem Natron dargestelltes reines m-Xylol mehrere Stunden mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (2. Vol. Säure vom

*) 1) AHRENS, Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 106; RICHTER, Ber. 5, pag. 425. 2) TAWILDAROW, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 419; Ber. 3, pag. 869; Ber. 4, pag. 410. 3) BRÜCKNER, Ber. 9, pag. 406. 4) BÖTTINGER u. RAMSAY, Ann. 168, pag. 255. 5) WEITH u. LANDOLT, Ber. 8, pag. 720. 6) ADOR u. RILLIET, Ber. 12, pag. 2300; A. REUTER, Ber. 17, pag. 2028. 7) JACOBSEN, Ber. 14, pag. 2349 etc. 8) LELLMANN u. SCHLIEMANN, Ann. 270, pag. 218. 9) BILTZ, Ber. 25, pag. 2539. 10) BEILSTEIN u. KREUSLER, Ann. 144, pag. 182. 11) VOLLRATH, Ann. 144, pag. 266. 11a) JACOBSEN, Ber. 18, pag. 1761. 12) CLAUS, Journ. f. pr. Chem. 43, pag. 355 bis 363. 13) HOLLEMANN, Ann 144, pag. 269. 14) REINGLASS, Ber. 24, pag. 2418. 15) KELBE u. CZARNOWSKI, Ann. 235, pag. 295. 16) RICHTER, Ber. 5, pag. 425. 17) FITTIG, AHRENS u. MATTHEIDES, Ann. 147, pag. 32. 18) KELBE, Ber. 15, pag. 41. 19) REMSEN u. KUHARA, Amer. chem. Journ. 3, pag. 431. 20) BÖTTINGER u. RAMSAY, Ann. 168, pag. 258. 21) AHRENS, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 525; 1869, pag. 106. 22) JACOBSEN, Ber. 14, pag. 2352. 23) BEILSTEIN u. KREUSLER, Ann. 144, pag. 168 etc. 24) KELBE u. WARTH, Ann. 221, pag. 161 etc. 25) A. THÖL, Ber. 18, pag 361. 26) PANAOTOVIC, Journ. f. pr. Chem. 33, pag. 61, 62 etc. 27) JACOBSEN, Ber. 14, pag. 2354. 28) BEILSTEIN u. KREUSLER, Ann. 144, pag. 177 etc. 29) KELBE u. WARTH, Ann. 221, pag. 168. 30) ILES u. REMSEN, Am. chem. Journ. 1, pag. 41. 31) JACOBSEN, Ber. 11, pag. 895 etc. 32) COALE u. REMSEN, Am. chem. Journ. 3, pag. 205. 33) GLEDITSCH u. MÖLLER, Ann. 250, pag. 378. 34) KRAUT, Ann. 98, pag. 360. 35) WELLER, Ber. 20, pag. 1723. 36) WELLER, Ber. 21, pag. 1493.

spec. Gew. 1·4 mit 3 Vol. Wasser verdünnt). Die Trennung von Nebenprodukten geschieht durch das Kalksalz (6).

Man erhitzt a-Sulfamin-m-toluylsäure, aus m-Xylolsulfamid und Kaliumpermanganat gewonnen, mit concentrirter Salzsäure auf 230°. Die entstandene Säure wird mit Wasserdämpfen destillirt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Kalksalzes wird die Säure rein erhalten (7).

Die Säure, welche schon unter siedendem Wasser schmilzt, krystallisirt in derben, kurzen, durchsichtigen Krystallen oder langen, feinen Nadeln vom Schmp. 110·5° (7), sie sublimirt bei einer nicht weit über ihren Siedepunkt liegenden Temperatur, siedet bei 263° unzersetzt; ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in Wasser nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu, bei 15° löslich in 1170 Theilen, bei 100° in 60 Theilen Wasser; ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und wird von Chromsäuregemisch zu Isophtalsäure oxydirt, $C_6H_4(COOH)_2$. — Affinitätsgrösse = 16·47 (8).

Calciumsalz, $(C_8H_7O_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in schönen, oft mehr als fingerlangen, flachen, seideglänzenden Nadeln. Bei 15° lösen 100 Thle. Wasser nur 3·17 Thle., bei 100° 8·2 Thle. des Salzes.

Bariumsalz, $(C_8H_7O_2)_2Ba + 2H_2O$, weniger leicht löslich als das Calciumsalz, krystallisirt in rhombischen Blättern oder Tafeln (7).

Silbersalz, $C_8H_7O_2Ag$, kleine, glänzende Nadeln, in heissem Wasser mässig, in kaltem nur wenig löslich (5).

Aethylester, $C_8H_7O_2C_2H_5$. Flüssigkeit, siedet bei 224·5—226·5° unter 710 Millim. Druck (6).

m-Toluylsäurechlorid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$, Schmp. 218° bei 724 Millim. Druck (6).

m-Toluylsäurenitril, $mCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$, entsteht beim Erhitzen von m-Toluylsenföl, $mCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NCS$, mit frisch im Wasserstrom ausgeglühtem Kupferpulver auf ca. 200—230° (5), ferner nach SANDMEYER's Methode aus m-Toluidin (9); ist ein gelbes Oel vom Sdp. ca. 212—214° (9), wird durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180—200° nur schwierig verseift (5), giebt mit concentrirter Jodwasserstoffsäure nach kurzem Stehen ein stroh- bis citronengelbes Additionsprodukt, das

m-Tolamidjodid, $CH_3 \cdot C_6H_4CJ_2 \cdot NH_2$.

Substitutionsprodukte der m-Toluylsäure.

Chlor-m-toluylsäuren, $C_8H_7ClO_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot COOH$.

p-Chlor-m-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot ClCOOH(COOH:CH_3:Cl = 1:3:4)$, entsteht aus p-Amid-m-toluylsäure durch Ersatz der NH_2-Gruppe durch Chlor in gewöhnlicher Weise (10), durch Oxydation aus Chlor-m-Xylol mit Chromsäuregemisch (11), aus o-Chlor-a-m-Acethyltoluol mit Kaliumpermanganat (12). Die Säure krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln und sublimirt in ebensolchen vom Schmp. 203° (11), 209—210° (corr.) (11a), 209° (uncorr.) (12), ist in Wasser äusserst schwer löslich, mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch gelindes Schmelzen mit Kali wird sie in die m-Methyl-p-oxybenzoësäure übergeführt.

Calciumsalz, $(C_8H_6ClO_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in feinen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind (11), nach CLAUS (12) enthält es $3\frac{1}{2}H_2O$.

Bariumsalz, $(C_8H_6ClO_2)_2Ba + 3H_2O$, krystallisirt in feinen, glänzenden, leicht löslichen Nadeln (11).

Aethyläther, $CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot COOC_2H_5$, durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas erhalten, ist eine farblose, schwere, angenehm riechende Flüssigkeit vom Schmp. 260—265° (11).

(?) Dichlor-m-toluylsäure, $C_8H_6Cl_2O_2 = CH_3C_6H_2Cl_2 \cdot COOH$ (?), entsteht bei der Oxydation des Dichlorxylols (Schmp. 222°) mit Chromsäuregemisch. Die Reinigung der Säure geschieht durch das Kalksalz (13). Sie ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol sehr leicht löslich, Schmp. 160—161°.

Calciumsalz, $(C_8H_5Cl_2O_2)_2Ca + 9H_2O$, bildet kleine, auch in kaltem Wasser leicht lösliche Krystalle.

Silbersalz, $C_8H_5Ag \cdot Cl_2O_2$, ist ein weisser, in Wasser wenig löslicher Niederschlag.

ω-Chlor-m-toluylsäure, $CH_2 \cdot Cl \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, entsteht beim Erhitzen von m-Cyanbenzoylchlorid (ω-Chlor-m-tolunitril) mit der 20 fachen Gewichtsmenge concentrirter Salzsäure (14), bildet aus heissem Wasser feine Nädelchen vom Schmp. 135°, ist leicht in Alkohol und Aether löslich.

Kupfersalz, hellblauer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

ω-Chlor-m-tolunitril (m-Cyanbenzylchlorid), $CH_2 \cdot Cl \cdot C_6H_4 \cdot CN$, entsteht aus m-Tolunitril durch Chlorirung bei ca. 150° (14); weisse Blättchen oder farblose Prismen vom Schmp. 67°, Siedep. 258—260° unter 760 Millim. Druck; löslich in siedendem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol; mit Wasserdampf nur schwer flüchtig.

ω-Chlor-m-toluylsäureamid, $CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$, entsteht beim Eintragen der fünffachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure in m-Cyanbenzylchlorid und Verdünnen nach 15 stündigem Stehen mit dem 8 fachen Volumen Wasser (14). Krystalle vom Schmp. 124°, die sehr leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser löslich sind.

m-Cyanbenzalchlorid, $CHCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$, entsteht bei weiterem Chloriren von m-Cyanbenzylchlorid resp. aus m-Tolunitril. Gelb gefärbte Flüssigkeit vom Siedep. 272—275° bei 765 Millim. Druck.

Brom-m-toluylsäuren, $C_8H_7BrO_2 = CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot COOH$.

a) (a-)o-Brom-m-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3BrCOOH (COOH : CH_3 : Br = 1:3:6)$, entsteht neben der p-Brom-m-toluylsäure beim ca. 12 stündigen Stehenlassen von reiner m-Toluylsäure mit überschüssigem Brom. Die Trennung der Säuren geschieht durch das Bariumsalz, das Salz der p-Säure krystallisirt gut und ist in Wasser ziemlich schwer, das Salz der o-Säure leicht löslich (7). Sie entsteht ferner beim Erhitzen von β-Bromisocymol, $(CH_3 : C_3H_7 : Br = 1:3:4)$, mit Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure + 4 Vol. Wasser) auf 130—135° während 18 Stunden (15); beim Erhitzen von p-Brom-nitrotoluol mit Cyankalium in alkoholischer Lösung auf 220° und Verseifen des entstandenen Nitrils mit alkoholischem Kali (16). Die Säure krystallisirt in feinen Nadeln vom Schmp. 140—145° (7), aus Eisessig als krystallinisches Pulver vom Schmp. 152—153° (15) erhalten. — Mit Kali geschmolzen liefert sie die (a-)o-Oxy-m-toluylsäure; durch weitere Oxydation geht sie in Brom-isophtalsäure über (15); durch Natriumamalgam wird sie in m-Toluylsäure übergeführt.

Calciumsalz, sehr leicht löslich, nach mehrmaligem Umkrystallisiren in ziemlich langen Nadeln zu erhalten.

Bariumsalz leicht in Wasser löslich, krystallisirt schwierig.

b) (p-)Brom-m-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot COOH (COOH : CH_3 : Br = 1:3:4)$, entsteht durch Oxydation von Monobrom-m-xylol mit Chromsäuregemisch in der Hitze (17), ferner neben der o-Säure bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf m-Toluylsäure (7); bei der Oxydation von α-Brom-m-isocymol mit verdünnter Salpetersäure (18); durch Austausch von NO_2 gegen Brom aus der p-Nitro-m-toluylsäure (19), durch Oxydation von o-Brom-a-m-Acetyltoluol mit

Kaliumpermanganat (12). Die Säure krystallisirt aus Alkohol in kurzen, dicken Nadeln vom Schmp. 210·5° (18), bildet ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 205—206° (17), kleine Prismen vom Schmp. 209° (7, 12), sie ist in siedendem Wasser und kaltem Alkohol wenig löslich, ziemlich leicht in heissem Alkohol; mit Natriumamalgam behandelt, liefert sie m-Toluylsäure (1, 20), mit Kali geschmolzen giebt sie p-Oxy-m-toluylsäure.

Calciumsalz, $(C_8H_6BrO_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in langen, baumförmig verästelten Nadeln und ist in Wasser leichter löslich als das entsprechende Bariumsalz.

Bariumsalz, $(C_8H_6BrO_2)_2Ba + 4H_2O$, durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten, krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich sind.

Silbersalz, $C_8H_6BrO_2Ag$, flockiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

p-Brom-m-toluylsäureäthyläther, $C_8H_6BrO_2 \cdot C_2H_5$, entsteht beim Sättigen der Lösung der Säure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas, ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, siedet unzersetzt bei 270—275° und erstarrt bei — 5° krystallinisch; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (17).

c) Brom-(m-?)Toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3BrCOOH$, entsteht neben p-Brom-m-toluylsäure bei der Oxydation von rohem Bromxylol (Siedep. 200—208°) mit Chromsäuregemisch; schmilzt bei 185—190° (21, 22).

Calciumsalz, $(C_8H_6BrO_2)_2Ca + 8H_2O$, bildet kleine Nadeln, die in Wasser viel leichter löslich sind als das Salz der p-Brom-m-toluylsäure.

Dibrom-m-toluylsäure, $C_8H_6Br_2O_2 = CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot COOH$, entsteht durch Oxydation von Dibromxylol mit Chromsäuregemisch (17), krystallisirt aus verdünntem Alkohol in mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 185—186°, ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser und kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leicht löslich.

Bariumsalz, $(C_8H_5Br_2O_2)_2Ba + 9H_2O$, krystallisirt in langen, seideglänzenden, leicht löslichen Nadeln.

Silbersalz, $C_8H_5Br_2O_2Ag$, ist ein amorpher, unlöslicher Niederschlag.

Nitro-m-toluylsäuren, $C_8H_7NO_4 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)COOH$.

a) (a-)o-Nitro-m-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)COOH(COOH:NO_2:CH_3 = 1:2:5)$, entsteht neben wenig (v-)o-Säure beim allmählichen Eintragen von m-Toluylsäure in kalte, rauchende Salpetersäure (22). Die Trennung der Säuren geschieht durch das Bariumsalz, das Salz der (v-)o-Säure krystallisirt zuerst aus. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in anscheinend monoklinen, derben Prismen, vom Schmp. 219°, ist in heissem Wasser leicht löslich.

Calciumsalz, $[C_8H_6(NO_2)O_2]_2Ca + 4H_2O$, bildet harte, meist rechtwinklige Tafeln, auch derbe Prismen.

Bariumsalz, $[C_8H_6(NO_2)O_2]_2Ba + 2H_2O$, ist in der Kälte einigermaassen schwer löslich; lange, flache Prismen.

b) (v-)o-Nitro-m-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)COOH(COOH:CH_3:NO_2 = 1:3:2)$, entsteht in geringer Menge neben der (a-)o-Säure (22), ist der (a-)o-Säure sehr ähnlich, Schmp. 182°.

Bariumsalz bildet kleine, flache Nadeln, ist selbst in der Hitze schwer löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich.

c) p-Nitro-m-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)COOH(COOH:CH_3:NO_2 = 1:3:4)$, entsteht bei der schnellen Oxydation von Nitroxylol (20 Grm.) mit Chromsäuregemisch (40 Grm. Kaliumbichromat und 55 Grm. Schwefelsäure, mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnt) (23), fällt aus heissen Lösungen als lockeres, krystallinisches Pulver vom Schmp. 211°, sublimirt in Blättchen, bei langsamem

Sublimiren in langen, glänzenden Nadeln; ist in kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich auch in heissem Wasser nur wenig (23).

Ammoniumsalz, $C_8H_6(NO_2)O_2(NH_4) + 2H_2O$, strahlig krystallinische Masse, in Wasser leicht löslich.

Natriumsalz, sehr leicht löslich.

Magnesiumsalz, $[C_8H_6(NO_2)O_2]_2Mg + 2H_2O$, durch direktes Neutralisiren der Säure mit Magnesia erhalten, ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung effluorescirt stark. Das Salz verwittert leicht und verliert schon über Schwefelsäure alles Krystallwasser.

Calciumsalz, $[C_8H_6(NO_2)O_2]_2Ca + 2H_2O$, bildet lange, glänzende, schwer lösliche Prismen.

Bariumsalz, $[C_8H_6(NO_2)O_2]_2Ba + 4H_2O$, seideglänzende Nadeln, verwittert an der Luft, ist in Wasser sehr leicht löslich.

p-Nitro-m-Toluylsäureäthylester, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)COOC_2H_5$, entsteht beim Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas, bildet aus Alkohol farblose, seideglänzende, geruchlose Nadeln, die sich in kaltem Alkohol wenig, sehr leicht dagegen in heissem Alkohol lösen. Schmp. 55° (23).

p-Nitro-m-toluylsäureamid, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)CONH_2$, entsteht bei Einwirkung von p-Nitro-m-toluylsäurechlorid auf Ammoniak (23), bildet aus heisser, wässriger Lösung perlmutterglänzende Blättchen, bei langsamer Abkühlung Prismen vom Schmp. 151°, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem etwas leichter löslich.

p-Nitro-m-toluylsäurenitril, $CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot CN$, bildet sich beim Erhitzen von 3 Thln. p-Nitro-m-toluylsäureamid mit 4 Thln. Phosphorpentachlorid und Digeriren mit Natronlauge (23); aus heisser, wässriger Lösung krystallisiren kleine, weisse, stark glänzende Nadeln, aus Alkohol lange, dünne Prismen vom Schmp. 80°, ist in kaltem Wasser fast gar nicht, auch in siedendem Wasser nur wenig löslich, schmilzt unter Wasser und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Kochen mit Alkalien zerfällt es in Ammoniak und p-Nitro-m-toluylsäure; durch Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff nacheinander wird es zu dem Körper $C_8H_{10}N_2O$ (Schmp. 90°) isomer mit p-Amidotoluylsäureamid reducirt.

(p-?)Nitro-m-toluylsäure, $C_7H_6(NO_2)COOH$, entsteht aus Nitro-m-isocymol durch 8 Tage langes Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Säure auf 4 Thle. Wasser) (24), krystallisirt in feinen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 214°.

Bariumsalz bildet feine, glänzende, sehr leicht in Wasser lösliche Nadeln.

d) (s-)m-Nitro-m-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)COOH(COOH:CH_3:NO_2 = 1:3:5)$, entsteht beim Erwärmen der Lösung von (s-)m-Nitroxylol in Eisessig mit Kaliumpermanganat auf dem Wasserbade (25), krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln vom Schmp. 167°, ist sehr leicht in Alkohol und Aether, ziemlich reichlich in heissem Wasser löslich, ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Bariumsalz, $[C_8H_6(NO_2)O_2]_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt aus heissem Wasser in warzenförmigen Gruppen miskroskopischer Nadeln, löslich bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 325 Thle. Wasser.

Bromnitro-m-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)Br \cdot COOH$, ensteht bei gelindem Erwärmen von p-Brom-m-toluylsäure mit rauchender Salpetersäure (17), bildet kleine, farblose Krystalle vom Schmp. 175—176°, ist in Wasser und namentlich auch in Alkohol leichter löslich als die p-Brom-m-toluylsäure.

Calciumsalz, $(C_8H_5NO_2BrO_2)_2Ca + 3H_2O$, bildet kleine, warzenförmige Krystalle.

Bariumsalz, $(C_8H_5NO_2BrO_2)_2Ba + 3H_2O$, durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlensaurem Baryt dargestellt, bildet schöne, lange Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

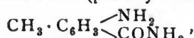
Amido-m-toluylsäuren, $C_8H_9NO_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2)COOH$.

a) (a-)o-Amido-m-toluylsäure (Methylanthranilsäure), $CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2)COOH(COOH:NH_2:CH_3 = 1:2:5)$, entsteht durch Reduction mit Zinn und Salzsäure aus (a-)o-Nitro-m-toluylsäure (7); als salzsaures Salz wird sie erhalten beim Erwärmen von p-Methyl-isatosäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {CO \atop N \cdot COOH} \rangle$, mit Salzsäure (spec. Gew. 1·20) (26), die freie Säure wird hieraus durch concentrirtes Ammoniak erhalten. Die Säure krystallisirt aus Wasser in rhombischen, faserigen Säulen oder dünnen Blättchen vom Schmp. 172°, löst sich schwer in kaltem, ziemlich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, giebt mit salpetriger Säure (a-)o-Oxy-m-toluylsäure. (p-Methylsalicylsäure oder α-Kresotinsäure).

Chlorhydrat, $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {COOH \atop NH_2 \cdot HCl}$, krystallisirt in kurzen, rhombischen Prismen vom Schmp. 207°, die sich an der Luft röthen und leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, schwerer in Aether löslich sind.

o-Amido-m-toluylsäuremethylester (p-Methylanthranilsäuremethylester), $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {COOCH_3 \atop NH_2}$, entsteht beim Erhitzen von p-Methylisatosäure mit Methylalkohol auf 180° (26) im geschlossenen Rohr, krystallisirt in langen, rhombischen Säulen vom Schmp. 62°, die in Alkohol, Aether und Chloroform leicht, schwerer in Wasser löslich sind.

o-Amido-m-toluylsäureamid (p-Methylanthranilsäureamid),



$$CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {NH_2 \atop CONH_2},$$

entsteht aus p-Methylisatosäure durch wässriges Ammoniak (spec. Gew. 0·895) (26), krystallisirt aus Wasser oder Chloroform in kleinen, monoklinen, farblosen Säulen vom Schmp. 178°, löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Petroläther, Chloroform; geht durch Salzsäure über in Salzsäure-p-methylanthranilsäure (207° Schmp.) und Chlorammonium.

o-Amido-m-toluylsäureanilid, (p-Methylanthranilanilid),

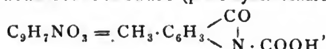


$$CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {CONH \cdot C_6H_5 \atop NH_2},$$

entsteht beim Kochen einer concentrirten alkoholischen Lösung von p-Methylisatosäure (1 Thl.) mit Anilin (2 Thle.) (26), bildet aus Alkohol perlmutterglänzende, rhombische Tafeln vom Schmp. 240°, die in Wasser fast unlöslich, reichlicher in Aether, Petroläther, Benzol, leicht in Chloroform löslich sind.

o-Amido-m-toluylsäure-amidoanilid (p-Methylanthranilamido-anilid), $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {CONC_6H_5NH_2 \atop NH_2}$, entsteht bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf p-Methylisatosäure unter Wasseraustritt, krystallisirt in farblosen, rhombischen Säulen vom Schmp. 198°, die in Wasser fast unlöslich, leicht in heissem Alkohol und Chloroform, schwer in Aether löslich sind.

p-Methylanthranilcarbonsäure (p-Methylisatosäure),



$$C_9H_7NO_3 = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle {CO \atop N \cdot COOH} \rangle,$$

wird gebildet bei Einwirkung von Chromsäure (21 Grm.) in Eisessig (60 Grm.) auf p-Methylisatin (10 Grm.) in Eisessig (60 Grm.) (26), krystallisirt aus Aceton, von dem es leicht aufgenommen wird, in kleinen, rhombischen Säulen, zersetzt sich bei 245° plötzlich, schmilzt jedoch erst über 300°. Sie ist in Wasser schwer,

leichter in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich. Die Säure giebt mit concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1·48) die Nitro-p-methylisatosäure, mit concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1·20) die Amido-m-toluylsäure, mit concentrirtem Ammoniak das Amido-m-toluylsäureamid, mit Anilin das p-Methylanthranilanilid, mit Phenylhydrazin das p-Methylanthranilamidoanilid (26), mit Methylalkohol den Amido-m-toluylsäuremethylester.

b) (v-)o-Amido-m-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3NH_2 \cdot COOH(COOH:CH_3:NH_2 = 1:3:2)$, entsteht aus (v-)o-Nitrotoluylsäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (27), krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie leichter löslich ist als die (a-)a-Säure, in kleinen, flachen Prismen vom Schmp. 132°, giebt mit salpetriger Säure eine Oxytoluylsäure (Schmp. 151°) (?) (27).

c) p-Amido-m-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3NH_2 \cdot COOH(COOH:CH_3:NH_2 = 1:3:4)$, wird aus p-Nitro-m-toluylsäure durch Reduction mit Zinn und etwas rauchender Salzsäure erhalten (28), scheidet sich aus Wasser in prachtvollen Nadeln ab, die in der Flüssigkeit lebhaft irisiren. Schmp. 167°. In kaltem Wasser ist die Säure schwer, in heissem leicht löslich, mit salpetriger Säure giebt sie die p-Oxy-m-toluylsäure.

Salzsaure p-Amido-m-toluylsäure, $C_8H_7(NH_2)O_2 \cdot HCl$, grosse, farblose Krystalle, in Wasser leicht, in verdünnter Salzsäure schwer löslich (28).

Schwefelsaure p-Amido-m-toluylsäure, $[C_8H_7(NH_2)O_2]_2H_2SO_4 + 2H_2O$, farblose, glänzende Prismen, in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr wenig löslich (28).

Salpetersaure p-Amido-m-toluylsäure, $C_8H_7(NH_2)O_2 \cdot HNO_3$, leicht lösliche, grosse Prismen (28).

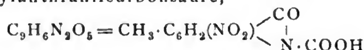
p-Amido-m-toluylsaures Barium, $[C_8H_6(NH_2)O_2]_2Ba + 10H_2O$, grosse Tafeln, verliert über Schwefelsäure 8 Mol. H_2O. Die letzten 2 Mol. H_2O gehen erst bei 100° fort.

p-Amido-m-toluylsäureamid, $CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CONH_2 + H_2O$, entsteht aus p-Nitro-m-toluylsäureamid durch Reduction mittelst Schwefelammonium, schmilzt wasserfrei bei 115°, in ganz kaltem Wasser reichlich löslich; zerfällt mit Kali in Ammoniak und p-Amido-m-Toluylsäure (28).

Benzamido-m-toluylsäure, $C_{15}H_{13}NO_3 = NH(C_7H_5O)C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot COOH$, entsteht durch Oxydation von Benzoyl-isocymilid, $C_3H_7 \cdot C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH(C_7H_5O)$, vom Schmp. 165° mittelst verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Säure auf 3 Thle. Wasser) (29), krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach gelbgefärbten, kleinen Nadeln, die äusserst leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser und fast gar nicht in Petroläther löslich sind. Schmp. unter 100°.

Nitro-o-Amido-m-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)NH_2 \cdot COOH$.

Nitromethylanthranilcarbonsäure,



$$C_9H_6N_2O_5 = CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2) \left\langle \begin{array}{l} CO \\ | \\ N \cdot COOH \end{array} \right.$$

(Nitro-p-methylisatosäure), entsteht bei Behandlung von p-Methylisatosäure in der Kälte mit concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1·48), bildet blassgelbe, gefärbte, rhombische Tafeln vom Schmp. 175°, welche schwer in Wasser, leichter in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton löslich sind. Durch Zink und Salzsäure geht die Saure unter Kohlensäureabspaltung in Diamidotoluylsäure über (26).

ω-Amido-m-toluylsäure (m-Benzylamincarbonsäure), $NH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, entsteht aus m-Cyanbenzylphtalimid durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr auf 200° und Verseifen des gebildeten Cyanbenzylamins (14), krystallisirt in weissen Schüppchen, schmilzt bei 215—218°.

Chlorhydrat, $C_8H_9NO_2 \cdot HCl$, citronengelbe Nadeln.

Platinsalz, $(C_8H_9NO_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, körnig krystallinischer Niederschlag.

Goldsalz, $C_8H_9NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ (?), prachtvolle, gelbe Krystalle vom Schmp. 175 bis 177° (14).

m-Cyanbenzylphtalimid, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2N:C_8H_4O_2$, entsteht aus m-Cyanbenzylchlorid und Phtalimidkalium durch Erhitzen auf 125—130° (14), bildet ein körniges Pulver vom Schmp. 147°.

m-Carboxybenzylphtalimid, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CONH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, entsteht aus m-Cyanbenzylphatalimid durch Erhitzen mit Natron; Krystalle vom Schmp. 228—230°, giebt mit Salzsäure behandelt Benzylamincarbonsäure (14).

Oxy-m-toluylsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (OH)COOH$, sind unter den Phenolsäuren abgehandelt, siehe dieses Wörterbuch, Band IX, pag. 16 etc.

Dioxy-m-toluylsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot COOH$, siehe Band IX, pag. 27 etc.

Sulfo-m-toluylsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot SO_3H \cdot COOH$.

a) (a-)o-Sulfo-m-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot SO_3H \cdot COOH \cdot (COOH:CH_3:SO_3H = 1:3:6)$, entsteht neben der (s-)m-Sulfo-m-toluylsäure aus m-Toluylsäure durch 3stündiges Erhitzen mit der vierfachen Menge Pyroschwefelsäure auf 160 bis 180°, eine vollständige Trennung der Säure durch Salze ist nicht gelungen, jedoch scheidet sich die o-Säure zuerst in grösseren, rhombischen Tafeln ab, sie ist in Wasser leicht löslich und liefert leicht lösliche Salze. Beim Schmelzen mit Kali geht sie in (a)o-Oxy-m-toluylsäure über (27).

b) (s-)m-Sulfo-m-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot SO_3H \cdot COOH \cdot (COOH:CH_3:SO_3H = 1:3:5)$, entsteht neben der (a-)o-Säure aus m-Toluylsäure. Krystallinische Masse, die in Wasser wie auch die Salze leicht löslich ist. Mit Kali geschmolzen liefert sie (s-)m-Oxy-m-toluylsäure (27).

Sulfamintoluylsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_3(SO_2NH_2)COOH$.

a) (a-)p-Sulfamin-m-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (SO_2NH_2) \cdot COOH(COOH:CH_3:SO_2NH_2 = 1:3:4$, entsteht bei der Oxydation von (a-)m-Xylolsulfonsäureamid, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_2NH_2$, mit Chromsäuregemisch (30, 31), auch bei der Oxydation des Sulfamids mit Chamäleonlösung, letztere im Ueberschuss liefert jedoch Sulfaminisophtalsäure, $(SO_2NH_2)C_6H_3 \cdot (COOH)_2$ (31).

Darstellung. 22 Grm. α-Xylylsulfonsäure werden in ein kaltes Gemisch von 141 Grm. Kaliumbichromat und 213 Grm. Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist, eingetragen und das Ganze eine Stunde zum Sieden erhitzt (32).

Die Säure krystallisirt aus heisser, wässriger Lösung in schönen, langen Nadeln vom Schmp. 254° (corr.) (31), ist in heissem Wasser reichlich löslich, in kaltem wenig; 100 Thle. lösen bei 15° ca. 2 Thle. Säure. In Alkohol, namentlich in Aether ist sie schwer, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff gar nicht löslich. Mit Kali geschmolzen liefert sie p-Oxy-m-toluylsäure; mit Kaliumpermanganat oxydirt entsteht α-Sulfo-isophtalsäure, bei Gegenwart von Kali Sulfamin-isophtalsäure; mit concentrirter Salzsäure behandelt, tritt bei 150° völlige Zersetzung ein ohne Abscheidung von m-Toluylsäure.

Kaliumsalz liefert beim Schmelzen mit Natriumformiat Xylidinsäure, $C_6H_3NH_2(COOH)_2$.

Calciumsalz, $[CH_3 \cdot C_6H_3(SO_2NH_2)COO]_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$, bildet kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Bariumsalz, $[CH_3 \cdot C_6H_3(SO_2NH_2)CO_2]_2Ba + 4H_2O$ (31) $+ 5H_2O$ (30), bildet feine, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Silbersalz, $CH_3 \cdot C_6H_5 \cdot (SO_2NH_2)COOAg$, fällt als flockiger Niederschlag, krystallisirt aus Wasser in Nadeln.

b) (v-)o-Sulfamin-m-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (SO_2NH_2)COOH(COOH: SO_2NH_2:CH_3 = 1:2:3)$, entsteht bei der Oxydation von (v-)m-Xylolsulfosäureamid (Schmp. 95—96°) mit Chromsäuregemisch in der Hitze (31), bildet Krystalle vom Schmp. 202—203°, geht beim Schmelzen mit Kali in die (v-)o-Oxy-m-Toluylsäure über, wird durch Kaliumpermanganat zu Sulfamin-isophtalsäure oxydirt, $C_6H_3(SO_2NH_2)(COOH)_2$.

m-Tolursäure, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CONH \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht bei Behandlung von m-Toluysläurechlorid mit alkalischer Glycocolllösung (33), findet sich auch nach dem Einnehmen von m-Toluylsäure neben wenig unveränderter Toluylsäure im Harn (34). Dünne Blättchen vom Schmp. 139°.

m-Toluphosphinsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot PO(OH)_2 \cdot COOH$.

α-Toluphosphinsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot PO(OH)_2 \cdot COOH[COOH:CH_3:PO \cdot (OH)_2 = 1:3:4$ (?)], entsteht aus der Xylylphosphinsäure, $(CH_3:CH_3:PO \cdot (OH)_2 = 1:3:4)$, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung bei 50—60° (35). Sie krystallisirt in farblosen Prismen vom Schmp. 262°, ist in kaltem Wasser mässig, in heissem leicht, in Alkohol sehr leicht, in Aether schwer löslich. Beim Erhitzen zerfällt sie unter gleichzeitiger Verkohlung in Metaphosphorsäure und m-Toluylsäure, giebt zum Unterschiede von der β-Säure mit Kupfersalz beim Erhitzen einen Niederschlag, der sich beim Erkalten wieder löst. Sie ist eine stark dreibasische Säure.

α-Toluphosphinsaures Blei, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CO \cdot OH \\ PO \cdot O_2Pb \end{cases} + H_2O$. Das saure Salz wird erhalten, wenn man zu der mit Essigsäure angesäuerten wässrigen Lösung der Toluphosphinsäure essigsaures Blei setzt (36). Durchsichtige, in Wasser fast unlösliche Nadeln.

α-Toluphosphinsaures Silber, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ COOAg \\ PO \cdot (OAg)_2 \end{cases}$, wird erhalten auf Zusatz von Silbernitrit zu der mittelst Ammoniak genau neutralisirten Lösung der Säure, ist in Wasser schwer, in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslich.

α-Toluylphosphinsäurechlorid, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ COCl \\ POCl_2 \end{cases}$, entsteht beim Erwärmen von 1 Mol. Toluphosphinsäure mit 3 Mol Phosphorpentachlorid und nachfolgender Destillation (ca. 310°). Dicke Flüssigkeit, raucht an der Luft und zersetzt sich mit Wasser (35).

β-Toluphosphinsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot PO(OH)_2 \cdot COOH(COOH:CH_3:PO \cdot (OH)_2 = 1:3:5)$, entsteht aus der m-Xylylphosphinsänre, $(CH_3:CH_3:PO \cdot (OH)_2 = 1:3:5)$, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkoholischer Lösung, gleicht der α-Säure sehr, schmilzt bei 220°; zerfällt beim Erhitzen in m-Toluylsäure und Metaphosphorsäure, liefert mit Kupfersulfat weder in der Wärme noch in der Kälte einen Niederschlag (Unterschied von der α-Säure) (35).

β-Toluphosphinsaures Silber, $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ COOAg \\ PO \cdot (OAg)_2 \end{cases}$, in derselben Weise wie das Salz der α-Säure gewonnen, demselben auch ähnlich.

β-Toluphosphinsäurechlorid, $C_6H_3 \begin{cases} CH_2 \\ COCl \\ POCl_2 \end{cases}$, wird erhalten durch Erwärmen von 1 Mol. β-Toluphosphinsäure mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid. Beim Fractioniren im luftverdünnten Raum geht das Chlorid bei 249° unter 147 Millim. Druck über. Dicke, ölige Flüssigkeit, bei — 16° noch nicht fest, mit Wasser zersetz lich (36).

p-Toluylsäure,*) $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOH(COOH:CH_3 = 1:4)$, entsteht bei der Oxydation von Xylol mit verdünnter Salpetersäure (1 Vol. Säure, 3 Vol. Wasser) (1), durch Oxydation von Cymol (2), von Terpentinöl und Terpenen überhaupt (3); ferner aus p-Bromtoluol mittelst Natrium und Kohlensäure (4), wird als Ester gewonnen aus p-Bromtoluol mit Chlorameisensäureester und Natriumamalgam (5), entsteht aus dem Nitril durch Verseifen, aus m-Nitro-p-toluylmethylketon durch Oxydation mit Salpetersäure (6), ferner bei gelindem Kochen von Eisessig (80 Grm.) mit Chlorzink (80 Grm.) und Toluol (40 Grm.) unter allmählichem Zusatz von Phosphoroxychlorid (40 Grm.), ebenso bei Anwendung von Propionsäure statt Eisessig (7); aus dem Amid durch Kochen mit concentrirter Kalilauge (8); durch Schmelzen von p-Toluyl-o-benzoësaurem Natrium mit 5—6 Thln. Kali (9).

Darstellung. 1. 1 Vol. Cymol wird mit 27 Vol. einer im Verhältniss 2:7 verdünnten Salpetersäure einige Tage nahe bis zum Sieden erhitzt. Ist der grösste Theil des Cymols oxydirt, was sich sehr leicht aus dem Festwerden der auf der Flüssigkeit schwimmenden Oeltropfen erkennen lässt, so neutralisirt man mit Natriumcarbonat, kocht einige Zeit zur Verjagung von Spuren unangegriffenen Cymols und etwa gebildeter Kohlenwasserstoffe, filtrirt, fällt mit Salzsäure die Säuren (ein Gemenge von p-Toluylsäure und Terephtalsäure) aus und destillirt mit Wasserdämpfen ab (10) (Ausbeute 8—10 %).

2. In einem trocknen Kolben mit Rückflusskühler werden 80 Grm. Eisessig, 80 Grm. gekörntes Chlorzink und 40 Grm. Toluol unter häufigem Umschütteln bei 105—110° auf dem Paraffinbade gekocht. Nach vollständiger Lösung des Chlorzinks werden nach und nach durch den Kühler 40 Grm. Phosphoroxychlorid eingetragen, es tritt heftige Salzsäureentwicklung auf. Die gebildete p-Toluylsäure wird mit 5 % Natronlauge dem, durch Zusatz von viel Wasser sich aus dem Reactionsprodukt abscheidenden, Harz entzogen, dann mit concentrirter Salzsäure die p-Toluylsäure als weisses Pulver gefällt und durch Sublimation ganz rein erhalten (11).

Die Säure lässt sich leicht in schönen Nadeln vom Schmp. 175—175·5° (4), 176—177° (1), 177—178° (12) und 180° (13) sublimiren. Der Siedepunkt liegt bei 264° (14), 274—275° (corr.) (13). Die Säure ist in kochendem Wasser leicht, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Durch Oxydation mit Chromsäuregemisch (1), auch durch Kaliumpermanganat in der Kälte (15) wird sie in Terephtalsäure übergeführt.

---

*) 1) Beilstein u. Yssel de Schepper, Ann. 137, pag. 302. 2) Noad, Ann. 63, pag. 289. 3) Hirzel, Zeitschr. 1866, pag. 205. 4) Kekulé, Ann. 137, pag. 185. 5) Wurtz, Ann. Suppl. 7, pag. 126. 6) G. Errera, Gazz. chim. 21, pag. 76—94; Ber. 24, pag. 213c. 7) H. Frey u. M. Horowitz, Journ. f. pr. Chem. 43, pag. 113. 8) L. Gattermann u. G. Schmidt, Ber. 20, pag. 858. 9) Friedel u. Crafts, Bulletin de la société chimique de Paris 35, pag. 508. 10) Brückner, Ann. 205, pag. 113; Kekulé u. Dittmar, Ann. 162, pag. 339. 11) Frey u. Horowitz, Journ. f. pr. Chem. 43, pag. 115. 12) Ador u. Rilliet, Ber. 12, pag. 2298. 13) Fischli, Ber. 12, pag. 615. 14) Cannizaro, Ann. 124, pag. 254. 15) A. Baeyer, Ann. 258, pag. 9. 16) Lellmann u. Schliemann, Ann. 270, pag. 219. 17) Buchka u. Irisch, Ber. 20, pag. 1764. 18) Kraut, Jahresber. 1858, pag. 406. 19) Ador u. Crafts, Ber. 10, pag. 2176. 20) Cahours, Ann. 108, pag. 316. 21) Goldschmidt, Ber. 23, pag. 2747. 22) Spica, Ber. 9, pag. 82. 23) Gattermann u. G. Schmidt, Ber. 20, pag. 859; Ann. 244, pag. 51. 24) Gattermann u. Rossolymo, Ber. 23, pag. 1195. 25) Hollemann, Recueil dex travaux chimiques des Pays-Bas 6, pag. 78. 26) Vollrath, Zeitschr. f. Chem. 1866, pag. 489. 27) Salomon, Ber. 26, pag. 1325. 28) Paul Wegerhoff, Ann. 252. 29) Hübner, Ann. 210, pag. 328. 30) Lellmann u. Renz, Ber. 24, pag. 2114. 31) Lellmann u. O. Bonhöffer, Ber. 20, pag. 2119. 32) Hübner u. Plate, Ann. 210, pag. 331. 33) Hübner u. Fricke, Ann. 210, pag. 332. 34) Brückner, Ann. 205, pag. 125. 35) Paternò u. Spica, Ber. 8, pag. 441. 36) Gabriel u. Heymann, Ber. 24, pag. 787. 37) Biltz, Ber. 25, pag. 2539.

Die Affinitätsgrösse beträgt 15·22 (16).

Kaliumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOK$, ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln.

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in schönen, blendendweissen Krystallnadeln, die dem benzoësaurem Kalk sehr ähnlich sehen.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2)_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in feinen Nädelchen (17).

Magnesiumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2)_2Mg$, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

Kupfersalz und Silbersalz (2).

p-Toluylsäuremethyläther, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOCH_3$, entsteht aus p-Toluylsäurechlorid und Methylalkohol, bildet schöne Krystalle vom Schmp. 32° und Siedep. 217°, zeichnet sich durch einen angenehmen, intensiven Geruch aus (13).

p-Toluylsäureäthyläther, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$, entsteht aus Bromtoluol durch Behandeln mit Chlorameisensäureester und Natriumamalgam (5), ist eine bei 225° siedende Flüssigkeit (2, 13).

p-Toluylsäurephenyläther, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot OC_6H_5$, entsteht bei der Destillation von Toluylsalicylsäureanhydrid (18), bildet schöne Blättchen vom Schmp. 71—72°.

p-Toluylsäureeugenolester, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOC_9H_8 \cdot OCH_3$, bildet nadelförmige Krystalle, die in Wasser unlöslich, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, noch leichter in Aether löslich sind.

p-Toluylsäurechlorid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COCl$, entsteht beim Behandeln der Säure mit Phosphorpentachlorid in der Kälte, ferner bei Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemenge von Toluol und Chlorkohlenoxyd (19), bildet eine farblose Flüssigkeit vom Schmp. 214—216° (20), 224—226° unter 720 Millim. Druck (12). — Spec. Gew. 1·175° (20). Beim Behandeln mit Ammoniak geht es in das Amid über (20), bei Einwirkung auf Toluol in Gegenwart von Chloraluminium entsteht p-Ditolylketon (21).

p-Toluylsäureamid, $CH_3 \cdot C_6H_4CONH_2$, entsteht bei Einwirkung von trocknem, kohlensaurem Ammoniak auf Toluylsäurechlorid (20, 13), wird auch erhalten aus den Rückständen der Einwirkung von Rhodankalium auf p-Toluyl-

---

38) F. Krafft u. H. Karstens, Ber. 25, pag. 454. 39) H. Thiesing, Journ. f. pr. Chem. 44, pag. 570. 40) W. Weith, Ber. 6, pag. 421. 41) Heim, Ber. 16, pag. 1775. 42) Gasiorowsk u. Merz, Ber. 18, pag. 1006. 43) Hofmann, Ann. 142, pag. 126. 44) Kröber, Ber. 23, pag. 1030. 45) Glock, Ber. 21, pag. 2650; Pinner, Ber. 23, pag. 2918. 46) Krafft u. König, Ber. 23, pag. 2387. 47) Mellinghof, Ber. 22, pag. 3208. 48) Krafft u. Karstens Ber. 25, pag. 454. 49) Bamberger u. Lodter, Ber. 20, pag. 1710. 50) Glock, Ber. 21, pag. 2656 etc. 51) L. H. Schubart, Ber. 19, pag. 1487 etc. 52) Paternò u. Olivieri, Gazz chim. ital. 12, pag. 93. 53) Fileti u. Crosa, Gazz. chim. ital. 16, pag. 290. 54) Claus u Nils Davidsen, Journ. f. pr. Chem. 39, pag. 491. 55) Fileti u. Crosa, Journ. f. pr. Chem. 40 pag. 256. 56) Claus u. Nils Davidsen, Ann. 265, pag. 341 etc. 57) Kekulé u. Fleischer, Ber. 6, pag. 1091; v. Gerichten, Ber. 10, pag. 1249; Errera, Gazz. chim. 19, pag. 533 58) Claus u. Nils Davidsen, Journ. f. pr. Chem. 39, pag. 497. 59) Claus u. Beysen Ann. 266, pag. 239. 60) Claus u. Böcher, Ann. 265, pag. 351 etc., pag. 362. 61) Claus u. Beysen, Ann. 266, pag. 236. 62) Mellinghof, Ber. 22, pag. 3213. 63) Werner Kelbe u. M. Koschnitzky, Ber. 19, pag. 1730. 64) Fileti u. Crosa, Gazz. chim. 18, pag. 298 65) Wroblewsky, Ann. 168, pag. 153. 66) Claus u. Kunath, Journ. f. pr. Chem. 39 pag. 485 etc. 67) Claus u. Herbabny, Ann. 265, pag. 364 etc. 68) Fileti u. Crosa, Gazz. chim. 16, pag. 297; 18, pag. 300. 69) Fileti u. Crosa, Gazz. chim. 18, pag. 298—313 Ber. 22, pag. 235c. 70) Landolph, Ber. 5, pag. 268. 71) Jannasch u. Dieckmann, Ann. 171

säure (22); entsteht ferner bei allmählichem Eintragen von 12 Grm. Chloraluminium in ein Gemisch aus (10 Grm.) Toluol, (30 Grm.) Schwefelkohlenstoff und (10 Grm.) Carbaminsäurechlorid, $NH_2\cdot COCl$ (23); dann aus Toluol und Cyansäure (24). Das Amid krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nädelchen oder Blättchen vom Schmp. 151° (13), auch in grossen Tafeln vom Schmp. 156° (23), 158° (24), 158—159° (25), ist in heissem Wasser, in Alkohol und Aether sehr leicht, in kaltem Wasser schwieriger löslich (13, 22, 26); geht beim Kochen mit concentrirter Kalilauge glatt in p-Toluylsäure über (23).

p-Toluylsäuremethylamid, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CONHCH_3$, entsteht aus Methylcarbaminsäurechlorid, Toluol und Aluminiumchlorid, krystallisirt aus Wasser in farblosen, bei 143° schmelzenden Tafeln (23).

p-Toluylsäureäthylamid, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CONHC_2H_5$, entsteht aus Aethylcarbaminsäurechlorid, Toluol und Chloraluminium, krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln vom Schmp. 96°. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in p-Toluylsäure und Aethylamin (23).

Bromäthyl-p-toluylamid, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CONH\cdot CH_2\cdot CH_2Br$, entsteht bei heftigem Durchschütteln von p-Toluylsäurechlorid mit Bromäthylaminbromhydrat und Natronlauge, krystallisirt aus Benzol in weissen Blättchen vom Schmp. 128 bis 129°, ist sehr unbeständig und lagert sich leicht in das Bromhydrat des ψ-p-Tolyloxazolins, $\begin{matrix} CH_2\cdot O \\ | \\ CH_2\cdot N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, um; geht mit Phosphorpentasulfid erhitzt über in das p-Tolylthiazolin, durch nochmaliges Eindampfen mit Wasser entsteht das Bromhydrat des Amidoäthyl-p-toluylates, $(NH_2\cdot C_2H_4\cdot O\cdot COC_7H_7)\cdot HBr$ (Schmp. 167°) (27).

Chloräthyl-p-toluylamid, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CONH\cdot CH_2\cdot CH_2Cl$, entsteht beim Eindampfen von p-Tolyloxazolin mit rauchender Salzsäure, krystallisirt aus Ligroïn in weissen Nadeln vom Schmp. 121—122°, ist in kaltem Wasser unlöslich (27).

β-Brompropyl-p-toluylchlorid, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CONHCH_2\cdot CHBr\cdot CH_3$, entsteht aus p-Toluylsäurechlorid, β-Brompropylaminchlorhydrat und Natronlauge

---

pag. 83. 72) Morse u. Remsen, Ber. 11, pag. 225. 73) Brückner, Ber. 9, pag. 407. 74) Claus u. Beysen, Ann. 266, pag. 234. 75) Schultz, Ber. 18, pag. 1762. 76) Claus u. Seibert, Ann. 265, pag. 378. 77) Claus u. Joachim, Ann. 266, pag. 209. 78) Niementowski u. Rozanski, Ber. 21, pag. 1992. 79) Noyes, Amer. Journ. 10, pag. 475. 80) Niementowski, Ber. 21, pag. 1534. 81) Noad, Ann. 63, pag. 297; Fittica, Ann. 172, pag. 309. 82) Fittig u. Ramsay, Ann. 168, pag. 250. 83) Ahrens, Zeitschr. 1869, pag. 104. 84) Fittica, Ber. 7, pag. 1357. 85) Landolph, Ber. 5, pag. 937; Fittica, Ann. 172, pag. 316. 86) Rozanski, Ber. 22, pag. 2675. 87) Brückner, Ber. 8, pag. 1678. 88) Claus u. Beysen, Ann. 266, pag. 223 etc. 89) Niementowski, Ber. 21, pag. 1539. 90) Ahrens, Zeitschr. 1869, pag. 104 91) Cahours, Ann. 109, pag. 17. 92) Claus u. Joachim, Ann. 266, pag. 216 etc. 93) Fittica, Ann. 172, pag. 329. 94) O. Weber, Ber. 25, pag. 1741 etc. 95) Flesch, Ber. 6, pag. 480. 96) Remsen u. Burney, Amer. chem. Journ. 2, pag. 411. 97) Richard Meyer u. Alb. Baur, Ann. 22, pag. 18 etc. 98) Fischli, Ber. 12, pag. 616. 99) Remsen u. Emerson, Amer. chem. Journ. 8, pag. 264. 100) Bechler, Journ. f. pr. Chem. (2) 8, pag. 170. 101) O. Weber, Ber. 25, pag. 1737. 102) Noyes u. Walker, Ber. 20, pag. 504c. 103) W. Iles u. Ira Remsen, Ber. 11, pag. 229. 104) Hall u. Remsen, Ber. 12, pag. 1433. 105) W. Kelbe u. Alb. Baur, Ber. 16, pag. 2565. 106) Weinreich, Ber. 20, pag. 982. 107) Jesse H. Holmes, Amer. Journ. 13, pag. 371—385; Ber. 24, pag. 664c. 108) Weller, Ber. 21, pag. 1492. 109) Kraut, Ann. 98, pag. 360. 110) Gleditsch u. Möller, Ann. 250, pag. 378.

nach langem Schütteln; krystallisirt aus siedendem Benzol in kleinen, verfilzten Nädelchen, die in Wasser zerfliessen; beim Erhitzen beginnt das Amid bei 74° zu schmelzen, wird dann aber fest und schmilzt nun erst bei 157—158° (27), lagert sich leicht um in das Bromhydrat von β-Methyl(μ)-p-tolyloxazolin, $\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot O \\ | \\ CH_2\cdot N \end{matrix} \!\!> C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$, geht mit Phosphorpentasulfid erhitzt in p-Methyl(μ)-p-tolylthiazolin über. Beim mehrmaligen Eindampfen der wässrigen Lösung entsteht durch Umlagerung das Bromhydrat des β-Amidopropyl-p-toluylates, $(NH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3\cdot O\cdot CO\cdot C_7H_7)HBr$ (27).

β-Chlorpropyl-p-toluylamid, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CONH\cdot CH_2\cdot CHCl\cdot CH_3$, wird durch Eindampfen von Methyl-p-tolyloxazolin mit überschüssiger, rauchender Salzsäure erhalten, krystallisirt aus Ligroïn in weissen Nadeln vom Schmp. 77 bis 78° (27).

p-Toluanilid, $CH_3\cdot C_6H_4CONHC_6H_5$, entsteht bei der Einwirkung von Toluylsäurechlorid auf mit viel Aether verdünntes Anilin, krystallisirt aus Alkohol in schönen, weissen Blättchen vom Schmp. 139° (13), in Nadeln vom Schmp. 140 bis 141° (10), 137—138° (28). Das Amid ist wenig in heissem Wasser, leicht in Eisessig löslich, wird durch Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung zu Terephtalsäure oxydirt.

p-Toluyl-o-nitranilid, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CONH\cdot C_6H_4(NO_2)$, entsteht aus p-Toluylsäurechlorid und o-Nitranilin (10), krystallisirt aus Alkohol in schönen, pikrinsäuregelben Prismen vom Schmp. 110°, ist in Wasser unlöslich (29) und geht durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in das Anhydrotoluyl-diamidobenzol über, $C_6H_4\!<\!\begin{matrix} NH \\ N \end{matrix}\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$.

Methyl-phenyl-p-toluylamid, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CON\cdot CH_3C_6H_5$, entsteht bei Einwirkung von Methylphenylharnstoffchlorid (Methylphenylcarbaminsäurechlorid), $CH_3\cdot C_6H_5N\cdot COCl$, auf Toluol bei Gegenwart von Chloraluminium (30), krystallisirt aus Ligroïn in ziemlich grossen, gelblichen Krystallen vom Schmp. 70°, die in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroïn leicht löslich sind. Die Verseifung mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei 150° ergiebt p-Toluylsäure und Monomethylanilin.

Diphenyltoluylamid, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CON(C_6H_5)_2$, entsteht bei allmählichem Eintragen von Diphenylcarbaminsäurechlorid, $(C_6H_5)_2N\cdot COCl$, in Toluol (31) krystallisirt aus Alkohol in weingelben Prismen vom Schmp. 153—155°, ist in heissem Aether wenig, leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig, fast gar nicht in Petroläther löslich. Mit concentrirter Salzsäure erhitzt entsteht die p-Toluylsäure neben Diphenylamin.

p-Toluylsäure-p-toluid, $\overset{4}{C}H_3\cdot C_6H_4\cdot \overset{1}{C}O\overset{1}{N}HC_6H_4\overset{4}{C}H_3$, entsteht durch Umlagerung aus p-Ditolylketoxim, $CH_3\cdot C_6H_4C:NOH\cdot C_6H_4CH_3$, welches aus p-Ditolylketon (dargestellt aus p-Toluylsäurechlorid, Toluol und Chloraluminium), durch Einwirkung von Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung erhalten wird. Die Umlagerung wird durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade vorgenommen. Das Toluid krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 160° (21); durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° im Rohr zerfällt es in p-Toluylsäure und p-Toluidin.

p-Toluylsäure-m-nitro-p-toluid, $\overset{4}{C}H_3\cdot C_6H_4\cdot \overset{1}{C}O\overset{1}{N}H\cdot C_6H_3(\overset{3}{N}O_2)\cdot \overset{4}{C}H_3$, entsteht aus m-Nitro-p-toluidin (Schmp. 114°) und p-Toluylsäurechlorid (32),

krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Nadeln, die in Wasser unlöslich sind und bei 165—166° schmelzen.

p-Toluylsäurexylid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CONH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, entsteht aus Xylidin (Schmp. 215—220°) und p-Toluylsäurechlorid (10, 33), krystallisirt in farblosen Nadeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind und bei 139° schmelzen.

p-Toluylsäurenitroxylid, $CH_3 \cdot C_6H_4CONH \cdot C_6H_2 \cdot (NO_2)(CH_3)_2$, entsteht aus p-Toluylxylid durch rauchende Salpetersäure, bildet farblose, in Wasser unlösliche, in kochendem Alkohol ziemlich schwer lösliche, in heissem Eisessig leicht lösliche Nadeln vom Schmp. 187° (33).

p-Toluylsäureamidoxylid, $CH_3C_6H_4 \cdot CONHC_6H_2(NH_2)(CH_3)_2$, entsteht aus der obigen Nitroverbindung durch Reduction mit Zinn und Salzsäure; ist eine in Wasser etwas, in Alkohol leicht lösliche Base. Lange, farblose Krystalle vom Schmp. 217° (34).

p-Toluylthiamid, $CH_3 \cdot C_6H_4CSNH_2$, entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von p-Tolunitril (35), krystallisirt in gelblichen Nadeln vom Schmp. 168°; geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung in p-Xylylamin über. Durch Einwirkung von Aethylenbromid auf dieses Thiamid entsteht μ-p-Tolylthiazolin, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C{\lessgtr}^{N}_{S}{>}C_2H$ Schmp. 81°) (36).

p-Tolamidjodid, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CJ_2NH_2$, entsteht aus p-Tolunitril und concentrirter Jodwasserstoffsäure unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, ist citronengelb, unbeständig gegen Feuchtigkeit, schmilzt unter Zersetzung bei 115 bis 120° und wird durch Wasser in Nitril und Jodwasserstoffsäure gespalten. In Aether ist es löslich und hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers in Vacuum unverändert zurück (37).

Imidodi-p-toluylamid, $p \cdot CH_3 \cdot C_6H_4C(NH)NH \cdot COC_6H_4 \cdot CH_3p$, entsteht bei Einwirkung stark rauchender Schwefelsäure (ca. 7 Thle.) auf p-Tolunitrl (10 Thle.) in der Kälte; krystallisirt aus mässig warmem Alkohol in weissen Krystallnadeln vom Schmp. 145° (38).

Di-p-toluylamid, $pCH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot COC_6H_4 \cdot CH_3p$, entsteht aus Imidodi-p-toluylamid durch Erwärmen der wässrigen Lösung auf ca. 70°, krystallisirt aus Benzol in prächtigen Nadeln vom Schmp. 155°, zerfällt beim Destilliren selbst unter sehr vermindertem Druck in p-Tolunitril und p-Toluylsäure. Durch Kochen mit Wasser wird es langsam zersetzt, dagegen spaltet es sich schon nach kurzer Zeit beim Erhitzen mit Wasser auf 140° in p-Toluylsäure und p-Toluylamid (38).

Methylen-di-p-toluylamid, $CH_2(NH \cdot CO \cdot C_6H_4CH_3)_2$, entsteht aus 1 Mol. festem Paraformaldehyd und 2 Mol. p-Tolunitril und genügender Menge englischer Schwefelsäure, krystallisirt in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 217° (uncorr.), löst sich in Alkohol, Aether und Chloroform. In starken Säuren löst es sich unverändert auf, aus der Lösung in kochender Salzsäure jedoch scheidet sich nach dem Erkalten p-Toluylsäure ab (39).

p-Tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CN$, entsteht beim Erhitzen von p-Tolylsenföl, $CH_3 \cdot C_6H_4NCS$, mit Kupferpulver (40), dann durch Destillation von Kalium-p-toluolsulfat mit Cyankalium (35), ferner aus Tri-p-Kresylphosphat, $(CH_3 \cdot C_6H_4)_3PO_4$, durch Erhitzen mit Cyankalium im Wasserstoffstrom auf 220—240° (41), beim

Ueberleiten von p-Formyltoluid, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CHO\cdot NH_2$, über erhitzten Zinkstaub (42), dann bei der Destillation von p-Formyltoluid mit starker Salzsäure (43).

Das Nitril ist eine dem Benzonitril sehr ähnliche Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung erstarrt und dann bei 28·5° schmilzt (Schmp. 29·5°) (44) und bei 217° siedet (35, 26) [Siedep. 215° (44)]. Das Nitril vereinigt sich in alkoholischer Lösung mit Schwefelwassersoff zum Sulfamid, $C_6H_4{<}^{CH_3}_{CSNH_2}$ (35), giebt beim Behandeln mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung den Imidoäther, $CH_3\cdot C_6H_4{<}^{NH}_{OC_2H_5}$, während o-Tolunitril keinen Imidoäther liefert (45); giebt mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid in der Kälte gemischt das Methyldi-p-tolyltricyanid, $(CH_3\cdot C_6H_4)_2C_3N_3\cdot CH_3$ (46).

Beim Einleiten von Chlor in nahezu siedendes p-Tolunitril entsteht p-Cyanbenzylchlorid, $CH_2Cl\cdot C_6H_4\cdot CN$ (47); mit stark rauchender Schwefelsäure behandelt liefert es nach Umsetzen mit Ammoniak das Imido-di-p-toluylamid, $pCH_3C_6H_4\cdot C(NH)\cdot NH\cdot COC_6H_4CH_3$, mit concentrirter Schwefelsäure unter Kühlung versetzt und dann auf 70° erwärmt, entsteht das Di-p-toluylamid, $pCH_3\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ (48); es giebt mit concentrirter Jodwasserstoffsäure unter beträchtlicher Wärmeentwickelung p-Tolamidjodid (37); geht mit festem Paraformaldehyd und genügender Menge Schwefelsäure in Methylen-di-p-toluylamid, $CH_2(NH\cdot COC_6H_4\cdot CH_3)_2$, über (39). Beim Eintragen von Natrium in eine heisse, alkoholische Lösung von p-Tolunitril entstehen Toluol, Cyanwasserstoffsäure, Tolubenzylamin, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH_2NH_2$ und viel p-Toluylsäure (49).

p-Tolenylimidoäther, $CH_3\,C_6H_4\cdot C{\ll}^{NH}_{OC_2H_5}$, entsteht als salzsaures Salz beim Einleiten von Salzsäuregas (100 Grm.) in eine Lösung von p-Tolunitril (150 Grm.), in Alkohol (65 Grm.) und Aether (40 Grm.) (45). Der freie Aether wird aus dem Salz durch Kali abgeschieden und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des Aethers im Vacuum hinterbleibt er als eine schwach gefärbte Flüssigkeit; zersetzt sich bei der Destillation in Tolunitril und Alkohol.

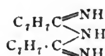
Salzsaures Salz, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot C(NH)\cdot OC_2H_5\cdot HCl$, ist in Alkohol leicht löslich, in Aether und Benzol unlöslich, schmilzt unter Aufschäumen bei 161° und wird durch Wasser in p-Toluylsäureester und Salmiak zerlegt.

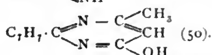
Platindoppelsalz, $[C_7H_7C(NH)\cdot OC_2H_5\cdot HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$, leicht zersetzlich.

p-Tolenylimidoacetat, $C_7H_7\cdot C{\ll}^{NH}_{OC_2H_3O}$, entsteht aus salzsaurem p-Tolenylimidoäther, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid; krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Prismen vom Schmp. 147°, ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Aether nicht löslich (45).

p-Tolenylamidin, $C_7H_7\cdot C{\ll}^{NH}_{NH_2}$, entsteht als salzsaures Salz aus salzsaurem p-Tolenylimidoäther und Ammoniak in absolut alkoholischer Lösung; bildet in Alkohol und Aether lösliche perlmutterglänzende Blättchen vom Schmp. 101—102°.

Salzsaures Salz, $C_7H_7C{\ll}^{NH}_{NH_2}\cdot HCl + \frac{1}{2}H_2O$ bildet schöne, glasglänzende Prismen vom Schmp. 213°, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich sind. Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einige Zeit zum Sieden erhitzt, bildet es Ditolenylimidin,


, mit Acetessigäther und Natronlauge liefert es Tolylmethyloxypyrimidin,


(50).

Nitrat, $C_7H_7 \cdot C \lessgtr {}^{NH}_{NH_2} \cdot HNO_3 + 2H_2O$, glänzende, in Wasser leicht lösliche Krystalle vom Schmp. 95°.

Sulfat, $\left(C_7H_7 \cdot C \lessgtr {}^{NH}_{NH_2}\right)_2 H_2SO_4 + 2H_2O$, farblose, leicht in Wasser lösliche Prismen; Schmp. über 240°.

Platindoppelsalz, $\left(C_7H_7 \cdot C \lessgtr {}^{NH}_{NH_2} \cdot HCl\right)_2 PtCl_4$, bildet feine, hellgelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln, die bei 225° schmelzen.

s-p-Dimethyltolenylamidin, $C_7H_7C \lessgtr {}^{N \cdot CH_3}_{NH \cdot CH_3}$, entsteht als salzsaures Salz beim Eintragen von salzsaurem p-Tolenylimidoäther in eine alkoholische Lösung von Methylamin.

Chlorhydrat, seideglänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 200° schmelzende Nadeln.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{15}N_2Cl)_2PtCl_4 + 2H_2O$, bildet schöne, quadratische Krystalle vom Schmp. 95°.

a-p-Dimethyltolenylamidin, $C_7H_7 \cdot C \lessgtr {}^{N \cdot H}_{N(CH_3)_2}$, entsteht als salzsaures Salz beim Eintragen von salzsaurem p-Tolenylimidoäther in eine alkoholische Lösung von Dimethylamin.

Chlorhydrat, krystallisirt in durchsichtigen, kurzen Prismen.

Aethyltolenylamidin, $C_7H_7C \lessgtr {}^{NH}_{NH \cdot C_2H_5}$, entsteht bei Einwirkung von Aethylamin auf p-Tolenylimidoäther.

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{15}N_2Cl)_2PtCl_4 + 4H_2O$, krystallisirt in schönen, langen Nadeln vom Schmp. 65°.

s-p-Diphenyltolenylamidin, $C_7H_7 \cdot C \lessgtr {}^{N \cdot C_6H_5}_{NH \cdot C_6H_5}$, entsteht beim Eintragen von 1 Mol. salzsaurem p-Tolenylimidoäther in eine alkoholische Lösung von 3 Mol. Anilin; bildet weisse, in Benzol, Alkohol, Aether lösliche, in Wasser unlösliche Blättchen vom Schmp. 168° (50).

p-Homobenzenylamidoxim, $C_8H_{10}N_2O$, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \lessgtr {}^{NOH}_{NH_2}$, entsteht durch direkte Vereinigung des p-Tolunitrils mit Hydroxylamin. — Ein Gemisch von p-Tolunitril, salzsaurem Hydroxylamin und krystallisirter Soda in möglichst wenig Wasser gelöst, wird mit Alkohol versetzt und in Verschlussflaschen 6 Stunden auf 80—90° erhitzt. Beim Verdunsten des Alkohols bildet das Oxim weisse Blättchen vom Schmp. 145—146°, löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Wasser, Benzol und Ligroïn. Von Alkalien und Säuren wird es nicht angegriffen und ist in ihnen gleich leicht löslich; bei raschem Erhitzen wird p-Tolunitril regenerirt (51).

Chlorhydrat krystallisirt in farblosen Prismen. Schmp. 186—187°.

Natriumsalz, durch Fällen von Homobenzenylamidoxim mit Natriumäthylat und Aether erhalten, bildet eine weisse, krystallinische Masse.

Kupfersalz, schmutzig krystallinischer Niederschlag (51).

Methyläther, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C \lessgtr {}^{NOCH_3}_{NH_2}$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 85°, in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln löslich (51).

Aethyläther, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessgtr NOC_2H_5}{NH_2}$, krystallisirt aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 64° (51).

Benzoyl-p-homobenzenylamidoxim, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessgtr NOCOC_6H_5}{NH_2}$, entsteht aus p-Homobenzenylamidoxim und Benzoylchlorid; weisser, krystallinischer Körper vom Schmp. 173°, der beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in p-Homobenzenylazoximbenzenyl übergeht.

p-Homobenzenylazoximbenzenyl, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\lessgtr NO \gtrless}{N}C \cdot C_6H_5$, entsteht beim Erhitzen von p-Homobenzenylamidoxim-benzoyl über seinen Schmelzpunkt unter Abspaltung von Wasser. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 103°, ist in Aether, Benzol und Chloroform leicht, in heissem Wasser schwer, in kaltem Wasser, in Säuren und Alkalien nicht löslich. Mit Wasserdämpfen und für sich allein unzersetzt flüchtig (51).

Anhydrobenzamido-p-toluylsäure, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{< NH >}{N}C \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, wird erhalten durch Oxydation von Anhydrotoluyldiamidobenzol (52), krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nädelchen mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, aus Alkohol in langen Nadeln mit 2 Mol. Krystallwasser; ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Schmp. über 300°.

Kaliumsalz, $C_{14}H_9N_2O_2K + 7H_2O$, lange, seideglänzende Nadeln.

Calciumsalz, $(C_{14}H_9N_2O_2)_2Ca + 5H_2O$, durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten, bildet feine Nadeln.

Bariumsalz, $(C_{14}H_9N_2O_2)_2Ba + 6H_2O$, wie das Calciumsalz erhalten, krystallisirt in kleinen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln, die über Schwefelsäure 5 Mol. Wasser, bei 170° das 6. Mol. Wasser verlieren.

Silbersalz, aus dem Bariumsalz durch Fällen mit Silbernitrat erhalten, ist ein weisser, in Wasser so gut wie unlöslicher Niederschlag.

Aethyläther, durch Digestion des Silbersalzes mit Jodäthyl erhalten, bildet aus Alkohol feine Nädelchen vom Schmp. 242—243°, ist in Wasser unlöslich; zersetzt sich mit starkem Ammoniak in Alkohol und Ammoniumsalz.

Substitutionsprodukte der p-Toluylsäure.

m-Fluor-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Fl \cdot COOH (COOH : Fl : CH_3 = 1:3:4)$, entsteht aus m-Nitro-p-toluylsäure durch Austausch der Nitrogruppe gegen Fluor nach SANDMEYER's Methode (52), bildet aus wässrigem Alkohol Schuppen vom Schmp. 160—161°.

Chlortoluylsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot COOH$.

a) o-Chlor-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot COOH (COOH : Cl : CH_3 = 1:2:4)$, entsteht neben anderen Säuren beim Kochen von Chlorcymol (dargestellt aus Thymol und Phosphorpentachlorid) mit verdünnter Salpetersäure (53), wird ferner erhalten aus dem o-Chlor-p-Toluidin durch Ersetzen der NH_2-Gruppe gegen CN und Verseifen derselben (54). Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 155—155·5° (uncorr.) (54), 149—150° (53), ist in kaltem Wasser wenig, besser in heissem, leicht in heissem Benzol, in Alkohol, Aether und Chloroform löslich; sublimirt beim Erhitzen und ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig.

Kaliumsalz, farblose, kleine, sehr leicht lösliche Säulchen; wird aus alkoholischer Lösung durch Aether krystallisirt erhalten (54).

Natriumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot COONa + H_2O$. Krystallkrusten.

Ammoniumsalz, kleine, derbe Krystalle, verliert beim Erhitzen Ammoniak.

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot CO_2)_2Ca + 2H_2O$, durchsichtige, weisse Prismen.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2)_2 + 5H_2O$, farblose, säulenförmige Nadeln.

Silbersalz, krystallisirt in schönen Blättchen, die in Alkohol und kaltem Wasser nur wenig löslich sind.

o-Chlor-p-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CN(CN:Cl:CH_3 = 1:2:4)$, wird aus o-Chlor-p-toluidin nach SANDMEYER's Reaction erhalten (54), bildet farblose Blättchen oder flache Nadeln, welche bei 61—62° schmelzen, ist in Wasser unlöslich, sublimirt leicht in Nadeln. Beim Verseifen mit Kalihydrat bildet es o-Chlor-p-toluylamid, bei weiterem Verseifen die o-Chlor-p-toluylsäure.

o-Chlor-p-toluylsäureamid, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot CONH_2$, entsteht aus dem Nitril durch Kalihydrat, wenn man die Verseifung nach 1—2 Stunden unterbricht; krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen, goldglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 182° (uncorr.). In kochendem Wasser nur wenig löslich, bildet bei längerem Kochen nur schwer das Ammoniumsalz der o-Chlor-p-toluylsäure.

a·m-Nitro-o-chlor-p-toluylsäure, $CH_3C_6H_2 \cdot Cl \cdot NO_2 \cdot COOH(COOH:Cl:CH_3:NO_2 = 1:2:4:5)$, entsteht beim Nitriren von o-Chlor-p-toluylsäure mit rauchender Salpetersäure (1·5 spec. Gew.) oder Salpeterschwefelsäure; krystallisirt aus kochendem Wasser oder Alkohol in kleinen, dünnen Krystallblättchen vom Schmp. 180° (54), 180—181° (55). In kochendem Wasser schwer löslich.

Ammoniumsalz bildet lange, prachtvolle, in Wasser leicht lösliche Krystallnadeln.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot ClNO_2 \cdot CO_2)_2Ba + 3H_2O$ (54) $+ 3\frac{1}{2}H_2O$ (55), krystallisirt aus Wasser in dünnen, seideglänzenden Nadeln.

Magnesiumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2Cl \cdot NO_2 \cdot CO_2)_2Mg + 8H_2O$, krystallisirt in grossen, sechsseitigen Tafeln, ist in heissem Wasser leicht löslich (56).

Aethylester, $CH_3 \cdot C_6H_2Cl \cdot NO_2 \cdot COOC_2H_5$, entsteht aus der alkoholischen Lösung der Säure durch Einleiten von Salzsäuregas, krystallisirt aus Alkohol in grossen, farblosen Tafeln oder flachen Nadeln vom Schmp. 60° (uncorr.).

m-Nitro-o-chlor-p-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_2ClNO_2 \cdot CN$, entsteht aus o-Chlor-p-toluidin; bildet eine voluminöse, trockne Krystallmasse, krystallisirt aus Aether oder Alkohol in langen, fast farblosen Nadeln vom Schmp. 93° (uncorr.). Mit verdünnter Kalilauge wird es zur Säure verseift.

a·m-Amido-o-chlor-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2Cl \cdot NH_2COOH(COOH:Cl:CH_3:NH_2 = 1:2:4:5)$, wird aus der Nitroverbindung leicht durch Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung erhalten, auch durch Zinnchlorür und concentrirte Salzsäure (56). Krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, zu Büscheln gruppirten Nadeln vom Schmp. 220° (uncorr.).

Chlorhydrat, feine, farblose Nadeln.

Zinnchlorürdoppelsalz, grosse, farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

v·m-Nitro-o-chlor-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2Cl \cdot NO_2 \cdot COOH(COOH:Cl:NO_2:CH_3 = 1:2:3:4)$, wird von der isomeren (5) Nitrosäure am besten durch das Magnesiumsalz getrennt; ist in Wasser leichter löslich als die isomere Säure, krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen Nadeln vom Schmp. 192° (uncorr.) (56).

Magnesiumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_2Cl.NO_2 \cdot CO_2)_2Mg + 3\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in flachen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

s·o-Nitro-o-chlor-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2Cl \cdot NO_2 \cdot COOH(COOH:NO_2:Cl:CH_3 = 1:6:2:4)$, entsteht aus o-Nitro-o-chlor-p-toluidin (56).

o·a·m-Dichlor-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot Cl \cdot Cl \cdot COOH(COOH:Cl:Cl:CH_3 = 1:2:5.4)$, entsteht aus der m-Amido-o-chlor-p-toluylsäure leicht und

glatt über das Diazoderivat hinweg (56), krystallisirt aus heisser, alkoholischer Lösung in farblosen, breiten Nadeln vom Schmp. 187° (uncorr.) (60).

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot Cl \cdot Cl \cdot CO_2)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt aus der wässrigen Lösung in aus dicken Nadeln bestehenden Krusten, ist in Wasser leicht löslich.

a-m-Brom-o-chlor-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot Cl \cdot COOH$, wird durch Zersetzen der entsprechenden Diazoverbindung mit Kupferbromür dargestellt, ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich. Krystallisirt in breiten, perlmutterglänzenden Nadeln vom Schmp. 192—193° (56)

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot Cl \cdot CO_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in farblosen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

m-a-m-Dinitro-o-chlor-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6HClNO_2 \cdot NO_2 \cdot COOH \cdot$ $(COOH : Cl : NO_2 : CH_3 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 4 : 5)$, entsteht aus o-Chlor-p-toluylsäure durch concentrirte Salpetersäure, ferner aus der Mononitroverbindung durch Nitriren mit Salpeterschwefelsäure (56). Die Säure ist auch in heissem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden, kleinen Nadeln vom Schmp. 233° (uncorr.) (54)

Barytsalz, $(CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2Cl \cdot CO_2)Ba + H_2O$, krystallisirt in prachtvollen, grossen, glasglänzenden Prismen oder Säulen.

Aethylester, $CH_3 \cdot C_6H \cdot (NO_2)_2Cl \cdot COOC_2H_5$, krystallisirt aus heisser, alkoholischer Lösung in feinen Nadeln. Schmp. 71° (uncorr.).

b) m-Chlor-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot COOH(COOH : Cl : CH_3 = 1 : 3 : 4)$, entsteht bei der Oxydation von Chlorcymol, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot C_3H_7Cl$, (erhalten aus Carvacrol, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot C_3H_7 \cdot OH$, und Phosphorpentachlorid, oder auch durch direktes Chloriren von Cymol) mit verdünnter Salpetersäure (57), ferner aus m-Chlor-p-methylanilin (m-Chlor-p-toluidin) nach der SANDMEYER-schen Methode (58). Die Säure krystallisirt in grossen Blättern vom Schmp. 194 bis 196° (corr. 199—201° GERICHTEN), 196—197° (ERRERA), 199° (uncorr. CLAUS), ist in heissem Wasser schwer, in kaltem Alkohol leicht löslich. Beim Schmelzen mit Kali liefert sie m-Oxy-p-toluylsäure.

Calciumsalz, $(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot Cl \cdot CO_2)_2Ca + 3H_2O$, warzenförmige Krystallkrusten.

Bariumsalz. $(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot CO_2)_2Ba + 4H_2O$. Nadeln.

Aethylester, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot COOC_2H_5$, obstartig riechende Flüssigkeit. Siedep. 149 bis 150° (uncorr.).

m-Chlor-p-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_3Cl \cdot CN$, wird leicht aus m-Chlor-p-toluidin nach SANDMEYER erhalten (58), krystallisirt aus Alkohol in weissen Säulchen oder Nadeln und sublimirt schön in denselben Formen. Schmp. 48—48·5° (uncorr.). Das Nitril geht bei theilweiser Verseifung in das Amid, bei weiterem Kochen mit Kali in die m-Chlor-p-toluylsäure über.

m-Chlor-p-toluylamid, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Cl \cdot CONH_2$, entsteht aus dem entsprechenden Nitril bei einstündigem Kochen mit Kali, ferner aus dem Aethylester der m-Chlor-p-toluylsäure durch Umsetzung mit Ammoniak. Krystallisirt aus heissem Alkohol, in dem es leicht löslich ist, in schönen, glänzenden Blättchen; sublimirt in glatten Nadeln, die in heissem Wasser nur wenig, in kaltem kaum löslich sind.

m-m-Dichlor-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2Cl \cdot Cl \cdot COOH(COOH : Cl : CH_3 : Cl = 1 : 3 : 4 : 5)$, entsteht aus der entsprechenden Nitro-chlor-p-toluylsäure, auch aus der m-m-Dinitro-p-toluylsäure durch gleichzeitigen Austausch der beiden Nitrogruppen gegen Chlor (59). Krystallisirt aus Alkohol in deutlichen Blättchen, sublimirt in breiten, glatten Nadeln vom Schmp. 188°.

a·m-Nitro-m-chlor-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2Cl \cdot NO_2 \cdot COOH (COOH : Cl : CH_3 : NO_2 = 1:3:4:5)$, entsteht beim Nitriren der m-Chlor-p-toluylsäure, krystallisirt aus wässriger Lösung in feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 159° (uncorr.) (60); ferner aus der entsprechenden Nitro-amido-toluylsäure durch Diazotiren und Umsetzung der Diazoverbindung mit Kupferchlorür ohne Schwierigkeit (61), krystallisirt aus wässrigem Alkohol in kleinen farblosen Nädelchen vom Schmp. 158° (uncorr.), sublimirt zu farblosen, verzweigten Nädelchen, die in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich sind (60).

Ammoniumsalz, feine, glänzende Nadeln, die beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser schmelzen.

Silbersalz, weisser, käsiger Niederschlag.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2NO_2 \cdot Cl \cdot CO_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, kurze, dicke Säulen, die leicht in Wasser löslich sind.

Calciumsalz, perlmutterglänzende Nadeln.

a·m-Amido-m-chlor-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2ClNH_2 \cdot COOH (COOH : Cl : CH_3 : NH_2 = 1:3:4:5)$, durch Reduction aus der entsprechenden Nitroverbindung erhalten, krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen Nadeln vom Schmp. 220°.

o-Nitro-m-chlor-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot Cl \cdot NO_2 \cdot COOH (COOH : NO_2 : Cl : CH_3 = 1:2:3:4)$, entsteht in geringer Menge beim Nitriren von m-Chlor-p-toluylsäure, krystallisirt aus wässriger Lösung in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 211° (60).

Kaliumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot Cl \cdot NO_2 \cdot COOK + \frac{1}{2}H_2O$, grosse, glasglänzende Säulen; leicht löslich in Wasser.

Calciumsalz. Kleine Nadeln.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot Cl \cdot NO_2 \cdot CO_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in ganz regelmässig rosettenartig zusammengelegten Nädelchen.

a·o-Nitro-m-chlor-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot Cl \cdot NO_2 \cdot COOH (COOH\ NO_2 : Cl : CH_3 = 1:6:3:4)$, entsteht aus dem o-Nitro-m-chlor-p-tolunitril durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure im Rohr auf etwa 200° (60), ferner neben der Isomeren beim Nitriren von m-Chlor-p-toluylsäure. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, starken Nadeln vom Schmp. 184—185° und ist sublitmirbar.

Kaliumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot COOK + \frac{1}{2}H_2O$, bildet prachtvolle, glänzende, dünne Blättchen.

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2NO_2 \cdot Cl \cdot CO_2)_2Ca$, krystallisirt in wasserfreien, farblosen, seideglänzenden Nadeln.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2NO_2 \cdot Cl \cdot CO_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in grossen, durchsichtigen, farblosen, sechsseitigen Tafeln.

Kupfersalz, blaugrünes Pulver.

a·o-Nitro-m-chlor-p-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_2NO_2 \cdot Cl \cdot CN$, entsteht, wenn auch äusserst schwierig, aus o-Nitro-m-chlor-p-toluidin mittelst der Diazoverbindung (60); krystallisirt in schönen, grossen Tafeln oder glatten Säulen vom Schmelzpunkt 157° (uncorr.), ist in Alkohol leicht löslich und sublimirt ohne Zersetzung. Die Verseifung geschieht am besten durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 200° im Rohr.

a·α-Amido-m-chlor-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2NH_2 \cdot Cl \cdot COOH \cdot (COOH : Cl : CH_3 : NH_2 = 1:3:4:6)$, entsteht durch Reduction der entsprechenden Nitrochlor-p-toluylsäure mit Eisenpulver und Salzsäure (60).

ω-Chlor-p-toluylsäure, $CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, entsteht durch Verseifen des ω-Chlor-p-toluylsäureamids durch Kochen mit Salzsäure (62), krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden, mikroskopischen Nadeln, aus Wasser in kleinen Säulchen vom Schmp. 199° (uncorr.), ist leicht in heissem Alkohol, reichlich in heissem Wasser und in Aether löslich.

ω-Chlor-p-toluylsäureamid, $CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CONH_2$, entsteht durch halbstündiges Erwärmen von ω-Chlor-p-tolunitril (1 Grm.) mit Schwefelsäure (4 Cbcm.) auf 80—90° (62); entsteht auch aus p-Cyanbenzylchlorid und Ammoniak. Krystallisirt aus Alkohol in dünnen, schillernden Blättchen vom Schmelzpunkt 173°, ist in heissem Wasser, Aether, Chloroform, Benzol und heissem Alkohol löslich. — Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure liefert es (5 Thle.) ω-Chlor-p-toluylsäure.

ω-Chlor-p-tolunitril, p-Cyanbenzylchlorid, $CH_2Cl \cdot C_6H_4 \cdot CN$, entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes p-Cyantoluol (47), wird aus Alkohol in rhombischen Krystallen vom Schmp. 79·5° erhalten, siedet bei 756 Millim. Druck bei 263° (uncorr.). In heissem Wasser wenig, leichter in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich.

ω-Cyan-p-toluylsäure, $CN \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, entsteht aus ω-Chlor-p-toluylsäure und Cyankalium (62), wird aus verdünntem Alkohol krystallinisch erhalten. Schmp. 201° (uncorr.). Sie ist in Alkohol und Aether leicht, in kaltem Wasser wenig löslich. Durch Verseifen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Homoterephtalaminsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$.

ω-Cyan-p-toluylsäuramid, $CONH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2CN$, wird aus ω-Chlor-p-toluylsäureamid und Cyankalium erhalten, krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen vom Schmp. 182°.

ω-Cyan-p-tolunitril, p-Cyanbenzylcyanid, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2CN$, entsteht durch Erwärmen von p-Cyanbenzylchlorid mit Cyankalium, krystallisirt aus Wasser in sehr langen Nadeln vom Schmp. 100° und Siedep. oberhalb 360°. In heissem Wasser ist es etwas löslich, leichter in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Als Dinitril der Homoterephtalsäure lässt es sich zu Homoterephtalsäure verseifen unter Bildung folgender Zwischenprodukte:

p-Cyanphenylacetamid, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$.
p-Cyanphenylessigsäure, $CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$.
Homoterephtalsäureamid, $CONH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$.
Homoterephtalaminsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$.
Homoterephtaliso-aminsäure, $CONH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$.
Homoterephtalsäure, $COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$ (47).

Brom-p-toluylsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot COOH$.

a) o-Brom-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot COOH$($COOH:Br:CH_3 = 1:2:4$), entsteht bei der Oxydation von Brom-p-Cymol (?) (63), ferner bei der Zersetzung der Diazoamidobromtoluylsäure mit siedendem Alkohol (64), dann nach SANDMEYER's Methode aus o-Brom-p-toluidin [erhalten durch Bromiren des Acet-p-toluids nach der Vorschrift von WROBLEWSKY (65)].

Krystallisirt aus der heissen, wässrigen Lösung wie aus Alkohol in feinen, schneeweissen Nadeln vom Schmp. 140° (uncorr.), 140—141° (64), 196° (?) (63); ist in kaltem Wasser nur wenig löslich.

Ammoniumsalz, kleine, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln.

Kaliumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot COOK + 4H_2O$, krystallisirt nur schwierig, ist in Wasser leicht löslich.

Natriumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot COONa + 3H_2O$, kleine, leicht in Wasser lösliche Nadeln.

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3BrCO_2)_2Ca + 2H_2O$, kleine, farblose, leicht lösliche Nadeln.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3BrCO_2)_2Ba + 6H_2O$, kleine, leicht lösliche Blättchen.

Silbersalz, weisser, fast unlöslicher Niederschlag.

Bleisalz, weisser Niederschlag.

Kupfersalz, hellblauer Niederschlag (66).

o-Brom-p-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot Br \cdot CN$, wird erhalten aus m-Brom-p-toluidin, krystallisirt in flachen, farblosen Nadeln vom Schmp. 47° (uncorr.), ist in Alkohol, Aether, Chloroform leicht, in Wasser fast gar nicht löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Verseifen mit Kalilauge entsteht o-Brom-p-toluylsäure.

o-Brom-p-toluylsäurechlorid, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot COCl$, feine Nadeln vom Schmp. 120° (66).

o-Brom-p-toluylsäureamid, $CH_3 \cdot C_6H_3BrCONH_2$, entsteht aus der ätherischen Lösung des Chlorids durch Ammoniakgas, sublimirt in weissen Nadeln vom Schmp. 137°.

a·m-Nitro-o-brom-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot NO_2 \cdot COOH(COOH:Br:NO_2:CH_3 = 1:2:5:4)$, entsteht durch Nitriren der o-Brom-p-toluylsäure mit Salpetersäure allein (67), ferner durch Kochen von Bromcymol (erhalten aus Thymol und Phosphorpentabromid) mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·29—1·39) (?) (68). Krystallisirt aus alkoholischer Lösung in prachtvollen, perlmutterglänzenden, farblosen Blättern oder Tafeln vom Schmp. 203° (uncorr.) (67), 199—200° [aus Benzol (68)]. In kaltem Wasser ist sie kaum, in heissem Wasser etwas, in heissem Benzol ziemlich, in Aether sehr leicht löslich; mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. — Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht sie in die entsprechende Terephtalsäure über.

Natriumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot BrCOONa + 4\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in grossen, verwitternden Blättern, die in Alkohol und Wasser leicht löslich sind.

Kaliumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_2BrNO_2 \cdot COOK + H_2O$, wasserhelle, feste Nadeln.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2BrNO_2 \cdot CO_2)_2Ba + 5H_2O$, farblose Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich sind.

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot NO_2CO_2)_2Ca + 5H_2O$, grosse, massive, leicht verwitternde Tafeln oder flache Prismen.

Magnesiumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2BrNO_2 \cdot CO_2)_2Mg + 7\frac{1}{2}H_2O$, dünne, glänzende Tafeln die an der Luft nicht verwittern.

Bleisalz ist ein in kaltem Wasser lösliches Pulver.

Silbersalz, weisser Niederschlag, der sich in kochendem Wasser unter Zersetzung löst (67)

a·m-Nitro-o-brom-p-toluylsäurechlorid, $CH_3 \cdot C_6H_2NO_2Br \cdot COCl$, krystallisirt in farblosen Blättchen vom Schmp. 60° (uncorr.), die in Chloroform leicht, in Benzol und Petroläther wenig löslich sind.

a·m-Nitro-o-brom-p-toluylsäureamid, $CH_3 \cdot C_6H_2NO_2BrCONH_2$, entsteht aus dem Chlorid durch Ammoniakgas, krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmp. 191° (uncorr.), die in Alkohol leicht, in Wasser weniger löslich sind (67).

a·m-Nitro-o-brom-p-toluylsäure-äthylester, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot NO_2Br:COOC_2H_5$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln vom Schmp. 60° (uncorr.) (67).

a·m-Nitro-o-brom-p-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_2NO_2Br \cdot CN(CN:NO_2:Br:CH_3 = 1:5:2:4)$, entsteht aus dem entsprechenden Toluidin über die leicht und glatt darstellbare Diazoverbindung, krystallisirt aus Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, in dem es leicht löslich ist, in feinen, schwach gelblich gefärbten

Nadeln vom Schmp. 132° (uncorr.). Sublimirt in Nadeln und ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Die Verseifung geschieht am besten durch Kochen (6 Stunden) mit Schwefelsäure (2 Hydrat + 1 Wassser).

m-Amido-o-brom-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2NH_2BrCOOH$(COOH: Br : CH_3 : NH_2 = 1 : 2 : 4 : 5), entsteht durch Reduction der entsprechenden Bromnitro-p-toluylsäure entweder mit alkoholischem Schwefelammonium oder mit Eisenvitriol. Krystallisirt aus siedendem Alkohol in bei 186—187° schmelzenden Blättchen (69).

v·m-Nitro-o-brom-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2NO_2Br \cdot COOH$(COOH: Br : NO_2 : CH_3 = 1 : 2 : 3 : 4), entsteht neben der Isomeren beim Nitriren der o-Brom-p-toluylsäure (67), wird am besten durch das Magnesiumsalz rein erhalten, dieses ist in Wasser leichter löslich als das der isomeren (5) Nitrosäure. Krystallisirt aus Alkohol oder heissem Wasser in feinen, stark lichtbrechenden Nadeln vom Schmp. 214° (uncorr.), die zu feinen Nadeln sublimiren, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig sind.

Magnesiumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2NO_2 \cdot Br \cdot CO_2)_2Mg + 3\frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in kleinen, glänzenden Blättchen, auch in Alkohol leicht löslich.

Bariumsalz, $(CH_3 . C_6H_2NO_2Br \cdot CO_2)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in massiven, rhombischen Tafeln.

a·o-Nitro-o-brom-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2NO_2BrCOOH$(COOH: NO_2:CH_3:Br = 1:2:4:6), entsteht aus a·o-Nitro-o-brom-p-toluylsäureamid durch Verseifen desselben bei 8stündigem Erhitzen im Rohr auf 220–230° mit 20 bis 25proc. Salzsäure. Krystallisirt aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol in kleinen Nadeln vom Schmp. 206° (uncorr.), ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform etc. Sublimirt in kleinen Nadeln und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig.

a·o-Nitro-o-brom-p-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_2NO_2BrCN$, wird schwierig aus dem entsprechenden Toluidin erhalten (67), bildet aus Alkohol schöne, citronengelbe Nadeln vom Schmp. 130° (uncorr.). In kaltem Wasser ist es gar nicht, in heissem Wasser schwer, in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform leicht löslich. Mit Wasserdämpfen schwer flüchtig, sublimirt in Nadeln, ist nur schwierig verseifbar.

a·o-Nitro-o-brom-p-toluylsäureamid, $CH_3 \cdot C_6H_2NO_2BrCONH_2$, entsteht durch Verseifung aus dem entsprechenden Nitril bei 8—10stündigem Kochen mit dem zwanzigfachen Gewicht einer aus gleichen Theilen Hydrat und Wasser bestehenden Schwefelsäure; es krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden, farblosen Nadeln vom Schmp. 171° (uncorr.), ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslich (67). Bei 8stündigem Erhitzen mit 20—25proc. Salzsäure im Rohr auf 220—230° geht es in Nitro-brom-p-toluylsäure über.

b) m-Brom-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot COOH$(COOH : Br : CH_3 = 1 : 3 : 4), entsteht bei der Oxydation von gebromtem Cymol (Siedep. 228—229°) mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. gewöhnliche Säure, 4 Thle. Wasser) resp. mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure (70), ferner bei Behandeln von Brom-p-Xylol mit Chromsäure in Eisessig gelöst (71), durch Oxydation von Brom-p-Aethyltoluol mit Chromsäuregemisch (72), dann bei ca. 12stündigem Stehen von trockner p-Toluylsäure mit überschüssigem Brom in der Kälte (73), auch aus dem entsprechenden Toluidin nach gewöhnlicher Methode (66). Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 204° (66), 203

bis 204° (72, 71), ist leicht in Alkohol und Aether, schwierig in kochendem Wasser, in kaltem Wasser gar nicht löslich, und sublimirt in glänzenden Blättern. Bei Behandlung mit Natriumamalgam geht sie in die p-Toluylsäure über (70), mit Kali geschmolzen entsteht m-Oxy-p-toluylsäure, durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Brom-terephtalsäure, während Chromsäuregemisch zerstörend wirkt.

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot BrCO_2)_2Ca + 3H_2O$ (72) $+ 3\frac{1}{2}H_2O$ (70), krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, baumartig verzweigten Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3BrCO_2)_2Ba + 4H_2O$, kurze, haarfeine, in kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln.

m-Brom-p-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_3Br \cdot CN$, entsteht aus m-Brom-p-toluidin in gewöhnlicher Weise, krystallisirt aus Alkohol und Aether in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 44°. Beim Verseifen mit Kali entsteht die m-Brom-p-toluylsäure (66).

o-Nitro-a·m-brom-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot COOH$(COOH : CH_3 : Br : NO_2 = 1 : 4 : 5 : 2), entsteht aus der entsprechenden Nitro-amido-p-toluylsäure nach SANDMEYER's Methode; krystallisirt in farblosen, spröden Nadeln vom Schmp. 181° (uncorr.) 74), ist in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem Wasser, wie in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich und sublimirt in Nadeln von demselben Schmelzpunkt.

m-Nitro-a·m-brom-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot COOH$(COOH : NO_2 : CH_3 : Br = 1 : 3 : 4 : 5), entsteht aus der entsprechenden Nitro-amido-toluylsäure durch Diazotiren und Umsetzen der Diazoverbindung mit Kupferbromür (74). Sie krystallisirt aus wässrigem Alkohol in kleinen, farblosen Nädelchen vom Schmp. 181° (uncorr.), sublimirt leicht, ist in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem Wasser etwas mehr, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot Br \cdot NO_2 \cdot CO_2)_2Ba$, krystallisirt aus heissem Wasser in derben, flachen Nadeln, leicht löslich in kochendem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

(?) Nitro-m-Brom-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot NO_2 \cdot COOH$(COOH : Br : CH_3 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : ?), entsteht beim Eintragen von Bromtoluylsäure in erwärmte, ganz concentrirte Salpetersäure (70), krystallisirt aus heissem Wasser in nadelförmigen Krystallen, welche unter Zersetzung bei ca. 170° schmelzen. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2BrNO_2 \cdot CO_2)_2Ba + H_2O$, krystallisirt aus heissem, verdünntem Alkohol in sternförmig gruppirten Nadeln.

Dibromtoluylsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot Br_2COOH$.

a·o-m-Dibrom-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot Br \cdot COOH$(COOH : Br : Br : CH_3 = 1 : 3 : 6 : 4), wurde zuerst durch Oxydation von Dibrom-p-Xylol mit Chromsäure und Eisessig erhalten (75), dann aus Nitrobrom-toluylsäure (gewonnen aus Bromcymol) durch Reduction und Austausch der Amidogruppe gegen Brom (69), entsteht ferner aus o-Brom-p-toluylsäure durch Bromiren beim Erhitzen mit Brom und Wasser im geschlossenen Gefäss (67). Die Säure krystallisirt aus Alkohol in feinen, seideglänzenden Nädelchen vom Schmp. 199° (74), 195° (75), 200—201° (69), ist sehr schwer in heissem Wasser, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Dibromterephtalsäure.

Natriumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2COONa + 7H_2O$, krystallisirt in grossen, massiven Tafeln, die bald verwittern und in Alkohol und Wasser leicht löslich sind (74).

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2)_2Ca + 4H_2O$, lange Nadeln, bei 20° erst in 100 Thln. Wasser löslich (75).

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2Br_2CO_2)_2Ba + 2H_2O$, lange, dünne Nadeln, bei 20° in 77 Thln., bei 100° in ca. 31 Thln. Wasser löslich.

Aethylester, $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2.COOC_2H_5$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 49° und Siedepunkt 310° ca. (75).

Säurechlorid, $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot COCl$, bildet farblose, seideglänzende Nadeln. Schmp. 60° (uncorr.).

o-m-Dibrom-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2BrBrCOOH(COOH:Br:Br:CH_3 = 1:2:3:4)$, entsteht aus der entsprechenden m-Nitro-o-brom-p-toluylsäure durch Einführen von Brom an die Stelle der Nitrogruppe (67), krystallisirt aus verdünntem Alkohol in Nädelchen, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 194° schmelzen.

s-o-o-Dibrom-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2BrBr \cdot COOH(COOH:Br:Br:CH_3 = 1:2:6:4)$, entsteht aus dem o-o-Dibrom-p-toluidin durch Ueberführen in das Nitril und Verseifen des letzteren (67), krystallisirt in schönen, farblosen Nadeln vom Schmp. 182° (uncorr.), ist auch in heissem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich, sublimirt in Nadeln und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig.

o-o-Dibrom-p-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot BrBr \cdot CN$, wird leicht nach SANDMEYER's Methode aus dem entsprechenden Dibromtoluidin erhalten, krystallisirt in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 156° (uncorr.), ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol leicht löslich, in Wasser unlöslich; sublimirt zu langen Nadeln und ist mit Wasserdampf nicht flüchtig. Die Verseifung durch Kochen mit Kali oder mit Schwefelsäure in Concentrationen über 50% führt zu Säureamid, erst beim Erhitzen in geschlossenem Rohr auf 220—230° führt die Schwefelsäure die Umsetzung des Nitrils in Säure und Ammoniak unter teilweiser Verharzung herbei (67).

o-o-Dibrom-p-toluylsäureamid, $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2CONH_2$, durch Verseifen des Nitrils mit Schwefelsäure erhalten, krystallisirt aus kochendem Wasser in kleinen, glänzenden Blättchen vom Schmp. 148° (uncorr.), ist leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in kaltem Wasser löslich. Mit concentrirter Salzsäure auf 240° im Rohr erhitzt, entsteht die Säure.

m-m-Dibrom-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot Br \cdot Br \cdot COOH(COOH:Br:Br:CH_3 = 1:3:5:4)$, entsteht in gewöhnlicher Weise aus Dibrom-p-toluidin durch Darstellen des Nitrils und Verseifen des letzteren mit Kali (76), krystallisirt aus Alkohol in ganz feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 235—236°, die auch in heissem Wasser nur wenig, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich sind.

Natriumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2COONa + H_2O$, feine, weisse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Kaliumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2COOK + 1\frac{1}{2}H_2O$, weisse, silberglänzende, in Alkohol und Wasser lösliche Nadeln.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2Br_2CO_2)_2Ba + 4H_2O$, kleine, weisse, in Alkohol weniger lösliche Nadeln.

Silbersalz, Bleisalz, Kupfersalz, schwer lösliche Niederschläge.

m-m-Dibrom-p-toluylsäurechlorid, $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2COCl$, krystallisirt aus Aether in farblosen Nadeln vom Schmp. 80°.

m-m-Dibrom-p-toluylsäureamid, $CH_3 \cdot C_6H_2Br \cdot CONH_2$, entsteht aus dem Chlorid durch Umsetzung mit Ammoniakgas, kann bei der Verseifung des Nitrils nicht als intermediäres Produkt erhalten werden, krystallisirt aus Aether in kleinen Nädelchen vom Schmp. 117°.

m-m-Dibrom-p-toluylsäureäthylester, $CH_3 \cdot C_6H_2BrBr \cdot COOC_2H_5$, entsteht durch Behandeln der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas, krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 79—80° (uncorr.); schwacher, obstartiger Geruch (76).

m-m-Dibrom-p-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_2Br_2CN$, erhalten aus Dibrom-p-toluidin in gewöhnlicher Weise, krystallisirt aus Alkohol in grossen, farblosen Nadeln vom Schmp. 49°, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform leicht löslich, geht mit Wasserdampf leicht als ein bald erstarrendes Oel über. Durch Kali wird das Nitril glatt zur Säure verseift, ohne intermediäre Bildung des Amids wie bei den o- und p-ständig zum Cyanrest bromirten Nitrilen.

Oxy-p-toluylsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (OH)COOH$, sind unter den Phenolsäuren abgehandelt, siehe Band IX, pag. 16 etc.

Dioxy-p-toluylsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_2(OH)_2 \cdot COOH$, s. Bd. IX, pag. 27 etc.

Nitro-p-toluylsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2)COOH$.

o-Nitro-p-toluylsäure, $CH_3C_6H_3NO_2 \cdot COOH$ ($COOH : CH_3 : NO_2 = 1 : 4 : 2$), entsteht aus dem entsprechenden Nitrotoluidin in gewöhnlicher Weise (77, 78). Die Verseifung des o-Nitro-p-tolunitrils geschieht am besten durch 3—4stündiges Kochen mit der 5—6fachen Menge einer aus gleichen Theilen Hydrat und Wasser bestehenden Schwefelsäure. Die Säure krystallisirt in schneeweissen, mikroskopischen Nadeln vom Schmp. 158—161° (78), in farblosen Säulen vom Schmp. 164° (uncorr.) (79, 77), aus verdünntem Alkohol und Benzol in monoklinen Säulen (78). Sie ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, schwer löslich in siedendem Wasser, löslich in siedendem Aether, Chloroform und Benzol, weniger in der Kälte, sehr leicht in Alkohol löslich. Die Säure sublimirt beim Erhitzen unzersetzt in haarfeinen, concentrisch gruppirten Nadeln, liefert durch Reduction mit Zinn und Salzsäure die m-Homo-anthranilsäure (o-Amido-p-Toluylsäure) (78), letztere lässt sich dann in die Homosalicylsäure überführen (78).

Ammoniumsalz, krystallisirt aus wässriger Lösung in leicht löslichen, farblosen, perlmutterglänzenden, dünnen Blättchen.

Kaliumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot COOK + 6H_2O$, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt in farblosen, grossen, tafelförmigen Krystallen.

Natriumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot COONa + 6H_2O$, leicht lösliche, grosse Tafeln.

Silbersalz, $CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot COOAg$, durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit Silberoxyd erhalten, bildet in kaltem Wasser und Alkohol unlösliche Nadeln.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot CO_2)_2Ba + 4H_2O$, erhalten durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit Bariumcarbonat, bildet perlmutterglänzende Blättchen, die in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich sind.

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot CO_2)_2Ca$, wie das Bariumsalz dargestellt. Ziemlich grosse, prismatische Krystallblättchen, die in Wasser bedeutend schwerer löslich sind als das Bariumsalz.

Kupfersalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot CO_2)_2Cu + H_2O$, durch Fällen der wässrigen Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfat erhalten. Kleine, blaugrüne Schuppen, die in kaltem Wasser und Alkohol fast völlig unlöslich sind und durch Kochen mit Wasser zersetzt werden.

Bleisalz, fällt als weisser, käsiger Niederschlag, bildet beim Umkrystallisiren feine Nadeln.

Eisensalz, rothbrauner, amorpher Niederschlag.

Quecksilbersalz, weisser, käsiger Niederschlag. Sämmtliche Salze der o-Nitro-p-toluylsäure verpuffen beim Erhitzen auf dem Platinblech.

o-Nitro-p-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot CN$, entsteht mit Leichtigkeit nach SANDMEYER's Reaction aus o-Nitro-p-Toluidin (80), krystallisirt in Nadeln vom Schmp. 101°, ist in allen organischen Lösungsmitteln sehr leicht, in siedendem Wasser sehr schwer löslich, sublimirt, ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und lässt sich am besten durch 3—4stündiges Kochen mit der 5—6fachen Menge einer aus gleichen Theilen Hydrat und Wasser bestehenden Schwefelsäure zu o-Nitro-p-toluylsäure verseifen.

o-Nitro-p-toluylsäurechlorid, $CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot COCl$, krystallisirt aus Aether und Chloroform in farblosen, kleinen Nadeln, die bei 157° (uncorr.) schmelzen (77).

o-Nitro-p-toluylsäureamid, $CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot CONH_2$, entsteht aus dem Nitril durch Kochen mit Kali (78), aus dem Chlorid durch Zersetzen mit Ammoniak, krystallisirt aus siedendem Benzol oder Petroläther in haarfeinen, langen Nadeln, aus Wasser oder Alkohol in farblosen Säulen vom Schmp. 153° (uncorr.) (77, 78). Das Amid ist löslich in Wasser, Methylalkohol und siedendem Aether, und geht durch einstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in o-Nitro-p-toluylsäure über.

a-m-Nitro-p-Toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot COOH$ ($COOH:NO_2:CH_3$ = 1:3:4), entsteht beim Behandeln von Cymol mit sehr concentrirter Salpetersäure (81), ferner beim Erwärmen von p-Toluylsäure mit rauchender Salpetersäure (82), krystallisirt aus Wasser oder Alkohol in grossen, monoklinen Prismen vom Schmp. 188—189° (82), 189—190° (83), ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem Wasser und in Alkohol.

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot CO_2)_2Ca + 3H_2O$, ist in Wasser schwer löslich.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot CO_2)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in strahlig vereinten, farblosen Nadeln, ist in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht löslich.

Bleisalz, fällt als ein käsiger Niederschlag, der aus heissem Wasser in Nadeln krystallisirt.

Methylester, $CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot COOCH_3$, Krystalle (81).

Aethylester, $CH_3 \cdot C_6H_3NO_2 \cdot COOC_2H_5$, hellgelbe Krystalle (81).

Isomere Nitrosäuren unbekannter Constitution, $C_8H_7NO_4$, sogen. β-Nitro-toluylsäure, $C_8H_7NO_4$, entsteht bei der Oxydation von flüssigem Nitrocymol, $C_{10}H_{13}(NO_2)$, mit Chromsäuregemisch, sublimirt beim Erhitzen ohne zu schmelzen, löst sich kaum in kaltem Wasser, ist in heissem Wasser in ca. 500 Thln., in 90proc. Alkohol ziemlich schwer löslich (84).

Bariumsalz, krystallisirt in leicht löslichen Nadeln (85).

sogen. γ-Nitro-toluylsäure, $C_8H_7NO_4$, entsteht bei der Oxydation von Di isonitroso-p-ditoluyläthan, $(C_8H_7O \cdot (CNOH)_2$, mit Chromsäuregemisch, sublimirt beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen, ist in heissem Wasser so gut wie unlöslich, auch in 90proc. Alkohol nur schwer löslich (85).

β- und γ-Nitrotoluylsäuren werden von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen, dagegen erhält man mit Natriumamalgam Azotoluylsäuren. Die β-Nitrosäure liefert die p-Azotoluylsäure, aus der γ-Nitrotoluylsäure entsteht eine isomere Azosäure, die beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen sublimirt (84).

Dinitro-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2COOH$.

o-a-m-Dinitro-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2COOH$ ($COOH:CH_3:NO_2:NO_2$ = 1:4:2:5), entsteht neben der o-m-Dinitro-p-toluylsäure bei der Einwirkung von einem Gemisch aus gleichen Theilen Salpetersäure und Schwefel-

säure in der Wärme auf o-Nitro-p-toluylsäure (86, 77). Die Trennung der Säuren geschieht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 50proc. Essigsäure (86). Die Säure krystallisirt in glänzenden, farblosen Säulchen vom Schmp. 188° (86), 194° (77), ist in kaltem Wasser recht schwer, in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol leicht löslich. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht o-a·m-Diamido-p-toluylsäure.

Natriumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2COONa + 3H_2O$, glänzende Schuppen, ziemlich leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich.

Ammoniumsalz, kleine, citronengelbe, leicht lösliche Blättchen.

Silbersalz, feine, gelbe Nadeln.

Calciumsalz, $[CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2CO_2]_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, die in Wasser schwerer löslich sind als das Bariumsalz.

Bariumsalz, $[CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CO_2]_2Ba + 2H_2O$ (77) $+ 2\frac{1}{2} H_2O$ (86), farblose, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen (77), feine Nadeln (86).

Mit Kupfersulfat entsteht ein hellgrüner, krystallinischer Niederschlag.

Mit Mercurinitrat entsteht ein weisser, käsiger, mit Bleiacetat ein weisser, krystallinischer, mit Eisenchlorid ein weisser, amorpher Niederschlag, der beim Kochen rothbraun wird.

o-m-Dinitro-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2COOH(COOH:NO_2:NO_2:CH_3 = 1:2:3:4)$, entsteht neben der o-a-m-Dinitrosäure durch weiteres Nitriren der o-Nitro-p-toluylsäure; krystallisirt in farblosen, glänzenden, kurzen Säulchen vom Schmp. 248° (uncorr.) (77), in rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 249° (86), ist in kaltem Wasser äusserst schwer, in heissem leichter, in Alkohol leicht löslich. — Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht sie in o-m-Diamido-p-toluylsäure über.

Ammoniumsalz, glänzende, citronengelbe, flache Prismen, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Silbersalz, haarfeine, verfilzte Nadeln.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2CO_2)_2Ba + 3H_2O$ (77) $+ 4H_2O$ (86), krystallisirt in blendend weissen, kaum durchsichtigen Nadeln oder Säulchen, die in Wasser nicht sehr leicht löslich sind.

Calciumsalz, $[CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2CO_2]_2Ca + 1\frac{1}{2} H_2O$ (77) $+ H_2O$ (86), farblose, lange, glänzende Nadeln oder Blättchen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Kupfersalz, grüne, mikroskopische Nadeln.

m-a·m-Dinitro-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot COOH(COOH:NO_2:CH_3:NO_2 = 1:3:4:5)$, entsteht durch direktes Nitriren der p-Toluylsäure (87), ferner durch weiteres Nitriren der m-Nitro-p-Toluylsaure (77) mit Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch. Nach dem Eintragen der Reactionsmasse in kaltes Wasser fällt nach einigem Stehen der grösste Theil der entstandenen Dinitroverbindung fast ganz rein und farblos aus. Die Säure krystallisirt aus wässriger Lösung in feinen Nadeln resp. Blättchen vom Schmp. 157–158° (87), 159° (uncorr.) (77), sublimirt unzersetzt und ist in kaltem nur wenig, mehr in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich. Mit Zinn und Salzsäure reducirt liefert sie die m-a·m-Diamido-p-toluylsäure.

Kaliumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2COOK + 2H_2O$ (87).

Calciumsalz, $[CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2CO_2]_2Ca + 2H_2O$, dicke Prismen.

Bariumsalz, $[CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2CO_2]_2Ba + 2H_2O$, feine, ziemlich leicht in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser lösliche Nadeln.

o-a·o-Dinitro-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2COOH(COOH:NO_2:CH_3:NO_2 = 1:2:4:6)$, entsteht aus dem entsprechenden Dinitro-p-toluidin nach SANDMEYER's Methode (88), krystallisirt aus kochendem Wasser in schmalen

Blättchen oder kurzen Prismen vom Schmp. 226° (uncorr.), sublimirt in kleinen, flachen, verzweigten Nadeln, ist in kaltem Wasser etwas, in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig sehr leicht löslich, und besitzt selbst in verdünnter, wässriger Lösung noch einen intensiv bittern Geschmack.

Bariumsalz, $[CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2CO_2]_2Ba + H_2O$, krystallisirt in durchsichtigen, glasglänzenden, gelben Säulen, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

o-a-o-Dinitro-p-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2 \cdot CN$, entsteht aus o-a-o-Dinitro-p-toluidin, krystallisirt aus Alkohol in schönen, hellgelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. 103° (uncorr.), sublimirt schwierig und ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. In heissem Wasser ist das Nitril wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig u. s. w. leicht löslich. Durch Verseifen mit Schwefelsäure von mittlerer Concentration (2 Thle. Hydrat und 1 Thl. Wasser) entsteht das Amid (88).

o-a-o-Dinitro-p-toluylsäureamid, $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_2CO_2NH_2$, aus dem entsprechenden Nitril durch Verseifen mit 60§ Schwefelsäure erhalten, krystallisirt in gelben, dünnen Nädelchen vom Schmp. 255—257°, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser, wie in Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich (88).

o-Nitro-a-m-amido-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2NO_2 \cdot NH_2 \cdot COOH$ ($COOH:NO_2:CH_3:NH_2 = 1:2:4:5$), entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Erwärmen in die Lösung der entsprechenden Dinitro-p-toluylsäure in concentrirtem wässrigen Ammoniak. Das Ammoniaksalz wird mit einem Ueberschuss von concentrirter Salzsäure versetzt, und die salzsaure Lösung, nach dem Abfiltriren der unveränderten Dinitrosäure, mit Aether ausgeschüttelt, wobei die Nitro-amidosäure, deren basische Eigenschaften so gering sind, dass ihr salzsaures Salz unter der Einwirkung des Aethers dissociirt, in die ätherische Lösung aufgenommen wird (88). Die Säure krystallisirt aus Wasser in prachtvollen, bis 3 Centim. langen, bernsteingelbroten, glasglänzenden Säulen und Nadeln, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist nicht sublimirbar, in kaltem Wasser ist sie wenig, in heissem Wasser, wie in Alkohol, Aether und verdünnter Essigsäure leicht löslich.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot NH_2 \cdot CO_2)_2Ba$, gelbbraun gefärbte Blättchen und platte Prismen, die zu sternförmigen Aggregaten gruppirt und in Wasser ziemlich leicht löslich sind.

m-Nitro-a-m-amido-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2NO_2 \cdot NH_2 \cdot COOH$ ($COOH:NO_2:CH_3:NH_2 = 1:3:4:5$), entsteht aus der entsprechenden Dinitrotoluylsäure durch partielle Reduction mit Schwefelammonium (88). Die Reduction mittelst Zinnchlorür ist weniger gut. Die Säure krystallisirt aus Wasser in citronengelben, glänzenden, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln, die bei 214° (uncorr.) schmelzen, ohne sich zu zersetzen, sich auch ohne Zersetzung sublimiren lassen. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, wie in Alkohol und Aether leicht löslich. — Aus ihren Lösungen in Basen wird sie durch verdünnte Essigsäure, nicht durch Mineralsäuren gefällt.

Natriumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_2NH_2 \cdot NO_2 \cdot COONa + \frac{1}{2}H_2O$, krystallisirt in dünnen, seideglänzenden, gelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln (88).

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot NH_2 \cdot NO_2 \cdot CO_2)_2Ca$, krystallisirt in prächtigen, tiefgelben, säulenförmigen Krystallaggregaten, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2NH_2 \cdot NO_2 \cdot CO_2)_2Ba + 4H_2O$, fällt beim Versetzen der Ammoniaksalzlösung mit Chlorbariumlösung als goldgelber, krystallinischer, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Magnesiumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2NH_2 \cdot NO_2CO_2)_2Mg + 5H_2O$, gelbe, ziemlich leicht in Wasser lösliche Nadeln.

Kupfersalz, hellgrüner, in Wasser unlöslicher Niederschlag.

Amido-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3NH_2 \cdot COOH$.

o-Amido-p-toluylsäure (m-Homo-anthranilsäure), $CH_3 \cdot C_6H_3NH_2 \cdot COOH (COOH:NH_2:CH_3 = 1:2:4)$, entsteht durch Verseifen des o-Amido-p-toluylsäurenitrils oder des entsprechenden Amids durch Kochen mit wässriger Kalilauge, krystallisirt aus Weingeist in derben Nadeln vom Schmp. 177° unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure (89). Die Säure ist sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether und Benzol, schwer in siedendem Wasser, Petroläther und Schwefelkohlenstoff. Durch salpetrige Säure wird sie in m-Homosalicylsäure, $CH_3C_6H_3 \cdot OH \cdot COOH$, übergeführt.

o-Acetamido-p-Toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$, wird erhalten durch Kochen der freien Säure mit Essigsäureanhydrid, krystallisirt aus wässrigem Alkohol in derben Nadeln vom Schmp. 183°, ist in kaltem Alkohol sehr leicht, in kaltem Chloroform und siedendem Benzol leicht, in siedendem Wasser und Petroläther sehr wenig löslich.

Ammoniumsalz, sehr leicht lösliche Nadeln.

Silbersalz, in siedendem Wasser sehr schwer lösliche, rehbraune Krystalldrusen.

o-Amido-p-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_3NH_2 \cdot CN$, wird erhalten aus dem entsprechenden Nitrotolunitril durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in dünnen, meist hexagonalen Blättchen, seltener in abgestumpften Spiessen vom Schmp. 94° ca. Das Nitril ist unlöslich in kaltem, löslich in siedendem Wasser, Aether und Petroläther, sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Durch concentrirte Salzsäure bei 180° wird es in Kohlensäure, Ammoniak und m-Toluidin gespalten (89).

o-Acetamido-p-tolunitril, $CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup CN \\ \diagdown NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$, wird erhalten durch Kochen des Amidotolunitrils mit Essigsäureanhydrid, bildet weisse Nadeln vom Schmp. 133°, ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, Schwefelkohlenstoff und Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Aether. In der Kälte weder in Säuren noch in Alkalien löslich (89).

o-Amido-p-toluylamid, $CH_3 \cdot C_6H_3NH_2 \cdot CONH_2$, entsteht bei der Verseifung des o-Amido-p-tolunitrils mit verdünnter, wässriger Kalilauge, krystallisirt in weissen, sehr dünnen, stark irisirenden Blättchen, seltner in seideglänzenden Nadeln vom Schmp. 146—147°, ist in Alkohol, Aceton und Chloroform schon in der Kälte leicht löslich, in Wasser und Benzol bei Siedetemperatur, in siedendem Petroläther schwer, in Schwefelkohlenstoff gar nicht löslich (89).

Salzsaures Salz krystallisirt in krystallwasserhaltigen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Anhydro-acethyl-o-amido-p-toluylamid (β-Methyl-δ-oxy-m-toluchinazolin),

$$C_{10}H_{10}N_2O, \quad CH_3 \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \diagup HOC = N \\ \quad\quad | \\ \diagdown N = C \cdot CH_3 \end{matrix}$$

, entsteht beim Kochen von o-Amido-p-toluylamid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Eintragen des Reactionsproduktes in Wasser, krystallisirt in Nadeln, die nach mehrfachem Umkrystallisiren bei 255° schmelzen, in Alkohol, Aceton und Chloroform schon in der Kälte leicht, in gewöhnlichem Aether und siedendem Wasser sehr schwer, in siedendem Benzol sehr leicht, in Säuren wie auch in Alkalien löslich sind (89).

Toluylazimid, $CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} CO - NH \\ | \\ N = N \end{matrix}$, entsteht bei Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amido-p-Toluylamid, verhält sich also analog dem o-Phenylendiamin. Es krystallisirt in langen, weissen Nadeln, die bei 226° unter Zersetzung schmelzen, in Wasser fast gar nicht, in Alkohol leicht, in siedendem Chloroform löslich sind. Es löst sich in concentrirten Säuren, z. B. in concentrirter Salzsäure, fällt jedoch auf Wasserzusatz unverändert aus, ist auch in ganz verdünnten Alkalilaugen sehr leicht löslich.

m-Amido-p-Toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2)COOH(COOH:NH_2:CH_3 = 1:3:4)$, entsteht durch Reduction aus m-Nitro-p-Toluylsäure mit Zinn und Salzsäure (90), auch mittelst Schwefelammonium (91), bildet zolllange, haarfeine Nadeln vom Schmp. 164—165°, die in Wasser ziemlich leicht löslich sind. Salpetrige Säure führt sie in m-Oxy-p-Toluylsäure über; beim Kochen des beim Behandeln mit salpetriger Saure entstehenden Diazoderivats mit absolutem Alkohol entsteht Oxy-toluylsäureäthyläther.

Chlorhydrat, $CH_3 \cdot C_6H_3NH_2 \cdot COOH \cdot HCl$, kleine, perlmutterartige Nadeln, die in Alkohol löslicher sind, als in Wasser (91).

Platindoppelsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3NH_2 \cdot COOH \cdot HCl)_2PtCl_4$, rothbraune Nadeln (91).

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot CO_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$, in Wasser äusserst leicht löslich.

Bleisalz, pulvriger Niederschlag (90).

Kupfersalz, grüner, krystallinischer Niederschlag.

Diamido-p-toluylsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_2NH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH$.

o-m-Diamido-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2NH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH(COOH:NH_2:NH_2:CH_3 = 1:2:3:4)$, entsteht aus der entsprechenden o-m-Dinitro-p-toluylsäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (92). Das Zinn wird in kleinen Portionen unter gelindem Erwärmen zu der in concentrirter Salzsäure gelösten Säure hinzugefügt. Die Säure krystallisirt in glänzenden, dünnen Nädelchen, welche bei vorsichtigem Erhitzen bei 192° ohne Zersetzung schmelzen, sich aber bei höherer Temperatur sofort zersetzen. Die Säure ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich. Sie giebt mit Essigsäure in wässriger Lösung kein Salz, sie kann daher aus ammoniakalischer Lösung mit Essigsäure gefällt werden. In wässriger Lösung erleidet die Säure leicht Oxydation unter Braunfärbung, mit Eisenchlorid giebt sie in wässriger Lösung einen ziegelrothen, flockigen Niederschlag, lässt aber beim Erhitzen mit diesem Reagenz keine Chinonbildung eintreten. Mit Diazoverbindungen giebt sie keine Reaction, dagegegen giebt sie mit Rhodizonsäure in angesäuerter Lösung ein braungefärbtes Azin, das sich in Alkalien mit violetter Farbe löst (92). Beim Behandeln mit salpetriger Säure entsteht o-m-Azimido-p-toluylsäure (88).

Chlorhydrat, $CH_3 \cdot C_6H_2NH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH \cdot 2HCl$, kleine, körnige, sich schnell röthlich färbende Krystalle.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2NH_2 \cdot NH_2 \cdot CO_2)_2Ba$, kleine, röthlich gelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen, die sich allmählich braunroth färben.

o-a-m-Diamido-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot NH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH(COOH:NH_2:CH_3:NH_2 = 1:2:4:5)$, entsteht durch Reduction der entsprechenden Dinitroverbindung mit Zinn und Salzsäure wie die Isomere, krystallisirt aus Wasser in glänzenden, stahlblau oder purpurvioletten, starren Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter, in Alkohol sehr leicht löslich sind. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 240° (uncorr.) (92). Die wässrige Lösung der Säure wie die ihres Hydrochlorates giebt mit Eisenchlorid eine anfangs grüne, bald in

dunkelroth umschlagende Farbenreaction. — Beim Erhitzen mit Eisenchlorid tritt zugleich mit einer schmutzig rothbraunen Färbung sehr lebhaft der Geruch von Toluchinon auf. — Gegen Orthoketone wie gegen Rhodizonsäure ist sie indifferent und combinirt sich mit Diazoverbindungen nicht zu einem Chrysoïdin.

Chlorhydrat, gelbbraune, bis tief granatroth gefärbte, körnige Krystalle.

m-a-m-Diamido-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2NH_2 \cdot NH_2 \cdot COOH(COOH:NH_2:CH_3:NH_2 = 1:3:4:5)$, entsteht wie die Isomeren durch Reduction mit Zinn und Salzsäure aus der Dinitroverbindung. Sie ist viel beständiger als die Isomeren und krystallisirt aus Wasser in seideglänzenden, stets eine charakteristische hellgraue Farbe annehmenden Nadeln. In kaltem Wasser ist sie wenig, in heissem mehr, in Alkohol leicht löslich. Bei raschem Erhitzen zersetzt sie sich und kommt nur bei vorsichtigem Erhitzen bei 212° (uncorr.) ohne Zersetzung zum Schmelzen (88). Mit salpetriger Säure entsteht intensive Gelbfärbung.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2NH_2 \cdot NH_2CO_2)_2Ba$, ist in Wasser mässig löslich und krystallisirt in glänzenden, schön hellgrau gefärbten Blättchen (88).

o-m-Azimido-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_2 \begin{cases} COOH \\ NH \\ N \end{cases} \!\!\!>\! N$ $(COOH:CH_3:N_3H = 1:4:2 \cdot 3)$, entsteht bei Behandlung von o-m-Diamido-p-toluylsäure mit salpetriger Säure (88), krystallisirt in kleinen, blendendweissen, seideglänzenden Nadeln, die bei 295° (uncorr.) unter Zersetzung schmelzen; sie ist in kaltem Wasser schwer, in Aether und Chloroform leicht löslich.

Bariumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_3H \cdot CO_2)_2Ba + 3H_2O$, durch Kochen der wässrigen Lösung der Säure mit Natriumcarbonat dargestellt, ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht löslich, und krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, dünnen Nädelchen.

Calciumsalz, $(CH_3 \cdot C_6H_2 \cdot N_3H \cdot CO_2)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser ziemlich löslichen Nadeln (88).

Sulfo-p-Toluylsäuren, $CH_3 \cdot C_6H_3(SO_3H) \cdot COOH$.

o-Sulfo-p-Toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (SO_3H)COOH(COOH:SO_3H:CH_3 = 1:2:4)$, entsteht bei der Oxydation von Thiothymol mit Salpetersäure (spec. Gew. 1·2) (93), aus seinem Ammoniumsalz durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure (94). Die Säure krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 190° (93), aus dem Ammoniumsalz gewonnen schmilzt sie bei 181 bis 182° (94). Sie enthält 3 Mol. Krystallwasser, worin sie sich beim Erwärmen löst, sie ist löslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Aether. Durch Schmelzen mit Kali bei 200—300° entsteht glatt und in guter Ausbeute die o-Oxy-p-toluylsäure (β-Cresotinsäure, Homosalicylsäure), $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot OH \cdot COOH$.

Ammoniumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{COOH}_{SO_4NH_4}$, wird erhalten, indem man Methylsaccharin, $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CO}_{SO_2}> NH$, zweimal mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft. Es ist löslich in heissem Wasser, concentrirter Schwefelsäure, Ammoniak, schwer löslich in Alkohol, Benzol und kaltem Wasser.

Silbersalz, $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{COOAg}_{SO_3Ag}$, fällt aus concentrirter wässriger Lösung weiss aus, röthet sich aber nach kurzer Zeit.

Magnesiumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CO_2}_{SO_3}> Mg$, krystallisirt aus Alkohol in gelblichen Krystallen.

o-Sulfo-p-Toluylsäureanhydrid, $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{CO}_{SO_2}> O$, wird erhalten, indem man Acetylchlorid auf die Säure einwirken lässt, krystallisirt in grossen Krystalltafeln vom Schmp. 97°, die in kaltem Wasser beinahe unlöslich sind,

sich aber nach und nach durch Aufnahme von Wasser trüben und dann löslich werden. Mit heissem Wasser erfolgt die Lösung sofort. Das Anhydrid ist in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig leicht löslich, schwer löslich in Aether. An der Luft verändern sich die Tafeln des Anhydrids in einiger Zeit in die Nadeln der Säure (94).

o-Sulfo-p-toluylsäureamid (Toluylamidsulfonsäure), $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CONH_2 \\ SO_3H \end{matrix}$, entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung des Silbersalzes dieser Säure (s. u.). Das Amid krystallisirt in grossen, prismatischen Krystallen mit 1 Mol. H_2O. Der Schmp. liegt bei 186°. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Benzol, Aether und Chloroform; es ist isomer der Sulfamintoluylsäure.

Ammoniumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CONH_2 \\ SO_3NH_4 \end{matrix}$, entsteht durch Einleiten von trocknem Ammoniak in die heisse Lösung von Sulfotoluylsäureanhydrid in wasserfreiem Benzol. Das Salz ist ein weisser, in heissem Alkohol und Wasser löslicher, in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslicher Niederschlag. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 170° wird es in das Ammoniumchlorid verwandelt.

Silbersalz, $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CONH_2 \\ SO_3Ag \end{matrix}$, krystallisirt aus concentrirter wässriger Lösung in glänzenden Schuppen mit 1 Mol. Krystallwasser; es ist in heissem Alkohol löslich, unlöslich in Benzol, Chloroform und Aether.

m-Sulfo-p-Toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot (SO_3H) \cdot COOH$ ($COOH : SO_3H : CH_3 = 1:3:4$), entsteht durch Oxydation von Thiocymol mit Salpetersäure (95, 100), von Cymolsulfonsäure mit Chromsäuregemisch (96) oder mit concentrirter Salpetersäure (97), durch Ueberleiten von Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid über fein zerriebene p-Toluylsäure (98), dann beim Behandeln von p-Xylolsulfonsäure mit einer alkalischen Kaliumpermanganatlösung (99). Die Säure krystallisirt in Nadeln ohne Krystallwasser (98), mit 1 Mol. Krystallwasser (100) resp. mit 2 Mol. Krystallwasser (97), sie ist sehr leicht löslich in Wasser, in Alkohol etwas schwieriger, in Aether gar nicht löslich, sie zersetzt sich bei 185—190° ohne zu schmelzen (98). Beim Schmelzen mit Kali geht sie in m-Oxy-p-Toluylsäure über vom Schmp. 203—204°. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 190° wird unter Abspaltung der Sulfogruppe p-Toluylsäure erhalten.

I. Kalisalz, $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} COOH \\ SO_3K \end{matrix} + 3H_2O$ (95), krystallisirt aus der mit Kali unvollständig neutralisirten, hinlänglich concentrirten Lösung der Säure in farblosen, wohlausgebildeten Prismen.

II. Kalisalz, $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} COOK \\ SO_3K \end{matrix} + 2H_2O$ [$+ 1\frac{1}{2}H_2O$ (97)], sehr leicht löslich in Wasser, undeutlich in Nadeln krystallisirend (97).

Silbersalz, $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} COOAg \\ SO_3Ag \end{matrix} + H_2O$ (98), schöne, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen (98), weisse Nädelchen (97).

Bariumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CO_2 \\ SO_3 \end{matrix} > Ba + 4H_2O$ (97) [$+ 3H_2O$ (98)], sehr lösliches, leicht verwitterndes Salz.

Magnesiumsalz, $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CO_2 \\ SO_3 \end{matrix} > Mg + 7H_2O$ (97, 98) [$+ 3H_2O$ (100)], weisse, lange, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Bleisalz, $CH_3 \cdot C_6H_3 < \begin{matrix} CO_2 \\ SO_3 \end{matrix} > Pb + H_2O$ (100) [$+ 3H_2O$ (95, 98)] $+ 3\frac{1}{2}H_2O$ (97),

bildet schöne, weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind (98); körniges Pulver (95).

m-Sulfo-p-Toluylamid, $CH_3 \cdot C_6H_3 <{}^{CONH_2}_{SO_2NH_2} + \frac{1}{2}H_2O$ (97, 98) ($CONH_2 : SO_2NH_2 : CH_3 = 1:?:4$), wird erhalten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Ammoniak auf die freie Sulfosäure. Es krystallisirt in prachtvollen, atlasglänzenden Nadeln vom Schmp. 228° (98), 218° (97). Das über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknete Amid hält noch $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser, welches bei 160° entweicht.

o-Sulfo-p-toluylsäureïmid (Methylsaccharin), $CH_3 \cdot C_6H_3 <{}^{CO}_{SO_2}> NH$ ($COOH : SO_3H : CH_3 = 1:2:4$), entsteht aus der entsprechenden Sulfamintoluylsäure durch Erhitzen. Es ist in kaltem Wasser sehr wenig, reichlicher in heissem Wasser löslich, in Alkalien, Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig löst es sich leicht. Sein Schmp. liegt bei 246°, es sublimirt gut, liefert durch Ersatz des Imidwasserstoffs Salze und Aether. Durch Umsetzung mit Kaliumhypochlorid entsteht p-Toluidin-m-sulfosäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 \cdot NH_2 \cdot SO_3H$ (101).

Silbersalz, $CH_3 \cdot C_6H_3 <{}^{CO}_{SO_2}> NAg$, wird durch Auflösen des Methylsaccharins in Ammoniak, Verdampfen des überschüssigen Alkalis und Fällen mit Silbernitrit erhalten. Weisser Niederschlag.

Aethyläther, $CH_3 \cdot C_6H_3 <{}^{CO}_{SO_2}> N \cdot C_2H_5$, aus Silbersalz und Jodäthyl bei 120—130° dargestellt, lässt sich aus Alkohol gut krystallisiren, ist in Alkohol, Benzol, Chloroform gut, in Wasser und Aether kaum löslich. Schmp. 106°.

Methyläther, $CH_3 \cdot C_6H_3 <{}^{CO}_{SO_2}> N \cdot CH_3$, gleicht vollkommen dem Aethyläther. Schmp. 153°.

o-Sulfamin-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 <{}^{COOH}_{SO_2NH_2}$ ($COOH : SO_2NH_2 : CH_3 = 1:2:4$), entsteht beim Behandeln des Methylsaccharins mit siedendem Wasser (101). Beim Erkalten scheidet sie sich in langen, schwach gelblich gefärbten Krystallen aus, sie ist sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Aether, Eisessig, schwer in Benzol. Schmp. 185°. Durch längeres Erhitzen auf 200—220° geht die Säure in das Anhydrid über, ebenso durch Sublimation unter theilweiser Zersetzung. Bei der Oxydation liefert sie Sulfoterephtalsäure (Kaliumsalz, $C_6H_3 \begin{cases} COOH \\ SO_2 \cdot OK + H_2O \\ COOH \end{cases}$), oder Terephtalsäuresulfimid, $C_6H_3 \begin{cases} CO \\ SO_2 \end{cases} NH \\ COOH$, Schmp. 284° (101), Schmp. 297—99° (102).

Silbersalz, $CH_3 \cdot C_6H_3 <{}^{COOAg}_{SO_2NH_2}$, krystallisirt aus Alkohol und heissem Wasser in rosettenartig zusammengelagerten Krystallen.

Bariumsalz, $[CH_3 \cdot C_6H_3(SO_2NH_2)CO_2]_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in farblosen, Rosetten bildenden Krystallen.

Aethyläther, $CH_3 \cdot C_6H_3 <{}^{COOC_2H_5}_{SO_2NH_2}$, wird aus dem Silbersalz und Jodäthyl durch Erhitzen auf 120° oder durch Einleiten von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung der Säure erhalten. Der Aether krystallisirt aus Alkohol in hübschen Nadeln vom Schmp. 95°, die in Benzol und Chloroform löslich, in Aether und Wasser sehr schwer löslich sind (101).

Methyläther, $CH_3 \cdot C_6H_3 <{}^{COOCH_3}_{SO_2NH_2}$, gleicht vollkommen dem Aethyläther. Schmp. 145°

m-(?)Sulfamin-p-toluylsäure, $CH_3 \cdot C_6H_3 <{}^{COOH}_{SO_2NH_2}$ ($COOH : SO_2NH_2 : CH_3 = 1:3(?):4$), entsteht bei der Oxydation von p-Xylolsulfonsäureamid mit

Chromsäuregemisch (103) oder von Cymolsulfonsäureamid mit Chromsäuregemisch (104), krystallisirt aus Wasser in langen, seideartigen Nadeln vom Schmp. 267°, ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem Wasser wie in Alkohol ziemlich leicht löslich, in Aether, selbst in heissem beinahe unlöslich. In zugeschmolzenem Rohr mit concentrirter Salzsäure auf 220° erhitzt, zersetzt sich die Säure unter Bildung von p-Toluylsäure. Beim Schmelzen mit Kali geht sie in m-Oxy-p-Toluylsäure und dann in Oxyterephtalsäure über. Bei Oxydation mit Kaliumpermanganat geht die freie Säure in Sulfoterephtalsäure, das Kaliumsalz in Sulfaminterephtalsäure über.

Calciumsalz, $[CH_3\cdot C_6H_3(SO_2NH_2)CO_2]_2Ca + 4H_2O$, krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden, compakten Nadeln.

Bariumsalz, $[CH_3\cdot C_6H_3\cdot(SO_2NH_2)CO_2]_2Ba + 2H_2O$, krystallisirt in concentrisch gruppirten, compakten, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Mangansalz, $[CH_3\cdot C_6H_3\cdot(SO_2NH_2)\cdot CO_2]_2Mn + 5H_2O$, kleine, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

(?)Sulfamin-p-toluylsäure, $CH_3\cdot C_6H_3\begin{array}{l}\diagup COOH\\ \diagdown SO_2NH_2\end{array}$, entsteht aus p-Butyltoluolsulfamid, $CH_3\cdot C_6H_3\cdot(C_4H_9)\cdot SO_2NH_2$, dnrch Behandeln mit Kaliumpermanganatlösung, sie ist in Wasser schwer löslich, in Aether und Alkohol fast unlöslich. Schmp. 242° (105).

Disulfo-p-toluylsäure, $CH_3\cdot C_6H_2(SO_3H)_2COOH$, entsteht beim Erhitzen von p-Toluylsäure mit krystallisirter Schwefelsäure, $H_2S_2O_7$, und Phosphorsäureanhydrid in zugeschmolzenem Rohr auf 250° (106). Das Kalisalz mit Kali geschmolzen liefert Dioxy-p-toluylsäure (Schmp. 175—176°).

Bariumsalz, $CH_3\cdot C_6H_2\begin{array}{l}\diagup SO_3\diagdown_{Ba}\\ -SO_3\diagup\\ \diagdown COOH\end{array} + 5H_2O$, durch Kochen der Säure mit Bariumcarbonat erhalten, bildet Krystalle, die bei 120° das Krystallwasser verlieren.

Disulfamin-p-toluylsäure, $CH_3\cdot C_6H_2(SO_2NH_2)_2\cdot COOH$, entsteht aus Xyloldisulfonamid, $(CH_3)_2\cdot C_6H_2(SO_2NH_2)_2$, durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung. Sie krystallisirt in baumartig verzweigten Nadeln vom Schmp. 272° (107).

Bariumsalz, $[CH_3\cdot C_6H_2(SO_2NH_2)_2CO_2]_2Ba + 5H_2O$, kleine, sehr harte, in Wasser leicht lösliche Krystallwarzen.

Bleisalz, $[CH_3\cdot C_6H_2(SO_2NH_2)_2CO_2]_2Pb + 6H_2O$, lange, glänzende Nadeln.

Silbersalz, $CH_3\cdot C_6H_2\cdot(SO_2NH_2)_2CO_2Ag$, lange Nadeln, die sich zu fächerförmigen Aggregaten vereinen.

p-Toluphosphinsäure, $CH_3\cdot C_6H_3\begin{array}{l}\diagup COOH\\ \diagdown PO\cdot(OH)_2\end{array}$, entsteht durch Behandeln von p-Xylylphosphinsäure, $(CH_3)_2\cdot C_6H_3\cdot PO(OH)_2$, mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung. Die Säure krystallisirt aus alkoholhaltigem Wasser in farblosen oder schwach gelbgefärbten, feinen Nadeln vom Schmp. 278°. Sie ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Aether fast gar nicht löslich. Beim Erhitzen im Reagenzrohr zersetzt sie sich unter theilweiser Verkohlung in p-Toluylsäure und m-Phosphorsäure (108).

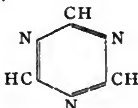
p-Toluphosphinsäurechlorid, $CH_3\cdot C_6H_3\begin{array}{l}\diagup COCl\\ \diagdown POCl_2\end{array}$, entsteht beim Behandeln von p-Toluphosphinsäure mit Phosphorpentachlorid, bildet eine farblose Krystallmasse, die bei 62° schmilzt, an der Luft raucht und durch Wasser leicht wieder in die ursprüngliche Säure übergeht.

p-Tolursäure, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot CONH\cdot CH_2COOH$, findet sich nach Einnehmen von p-Toluylsäure im Harn (109), sie entsteht bei Behandlung

von p-Toluylsäurechlorid mit Glycocoll und Natronlauge (110), krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen vom Schmp. 161—162°, sie löst sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, schwer in Aether. GEORG KARAU.

Triazine. Azine werden nach einer Anregung von WIDMAN (J. pr. Ch. N. F. 38, pag. 189) solche Verbindungen genannt, welche einen sechsgliedrigen, aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden, von 9 Bindungen zusammengehaltenen Kern enthalten. Je nachdem nun 1, 2, 3 oder 4 Stickstoffatome neben Kohlenstoff in dem Ringe vorhanden sind, werden Monazine, Diazine, Triazine oder Tetrazine unterschieden. — Das einfache Triazin kann in drei isomeren Formen, symmetrisch, unsymmetrisch und benachbart gedacht werden.

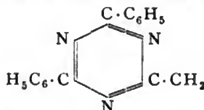
Das symmetrische Gebilde:



der in freiem Zustande nicht bekannte Tricyanwasserstoff (Cyanurwasserstoff) nimmt eine hervorragende Stelle ein. Es leiten sich von demselben unter Anderem ab die Cyanursäure und Isocyanursäure (d. Handwörterbuch Bd. III, pag. 122), die Tricyanide (s. unten), Melamin (Bd. III, pag. 148), Ammelin (Bd. III, pag. 151), Melanurensäure (Bd. III, pag. 153) mit ihren Derivaten, sowie die Guanamine (s. unten).

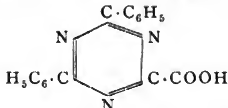
Tricyanide*). (Vergl. d. Handwörterbuch Bd. VIII, pag. 144, 166, 179).

Methyldiphenyltricyanid (Diphenylmethylkyanidin), $C_{16}H_{13}N_3$,



Entsteht aus Benzonitril und Acetylchlorid bei Einwirkung von Aluminiumchlorid (1, 4) (cf. d. Handwörterbuch Bd. VIII, pag. 179), sowie aus Benzamidin und Essigsäureanhydrid (früher Dibenzimidin genannt) (2, 3) (d. Handwörterb. Bd. I, pag. 529).

Diphenyltricyancarbonsäure, $C_{16}H_{11}N_3O_2$,



Gewonnen aus Methyldiphenyltricyanid durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

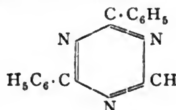
*) 1) KRAFFT und HANSEN, Ber. 1889, pag. 803. 2) PINNER und KLEIN, Ber. 1878, pag. 8. 3) PINNER, Ber. 1892, pag. 1624. 4) KRAFFT und KÖNIG, Ber. 1890, pag. 2382. 5) GLOCK, Ber. 1888, pag. 2657. 6) PINNER, Ber. 1892, pag. 1437. 7) PINNER, Ber. 1892, pag. 1414. 8) PINNER, Ber. 1890, pag. 161. 9) PINNER, Ber. 1890, pag. 2919. 10) EPHRAIM, Ber. 1893, pag. 2226. 11) KRAFFT, Ber. 1890, pag. 2389. 12) EITNER und KRAFFT, Ber. 1892, pag. 2263.

Darstellung: Zu einer Lösung von 18 Grm. Kaliumpermanganat und 18 Grm. Kalihydrat in 900 Grm. Wasser werden 9 Grm. fein gepulvertes Methyldiphenyltricyanid hinzugefügt, worauf die Mischung im Oelbade 12—15 Stunden am Rückflusskühler zum gelinden Sieden erhitzt wird. Nachdem die heisse Lösung vom Mangandioxyd abfiltrirt ist, scheidet sich aus derselben beim Erkalten das Kaliumsalz der Säure ab. Soll die freie Säure dargestellt werden, so wird die wässrige Lösung nach dem Erkalten — jedoch bevor sich das Kaliumsalz ausscheidet — mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, wobei die Säure als kreideähnliches Pulver ausfällt, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann (4).

Glänzende Prismen, welche unter Kohlensäureabspaltung bei ca. 192° schmelzen (4).

Kaliumsalz, $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot CO_2K$. Feine, glasglänzende Nadeln, welche in Wasser sehr schwer löslich sind und noch nicht bei 240° schmelzen (4).

Diphenyltricyanwasserstoff, $C_{15}H_{11}N_3$,



Entsteht aus Diphenyltricyancarbonsäure beim Erhitzen auf 192°. Das Produkt wird im luftverdünnten Raume destillirt und schliesslich aus Weingeist umkrystallisirt. Siedep. unter 9 Millim. Druck bei 205°, unter 15 Millim. Druck bei ca. 215°, Schmp. bei 75° (4).

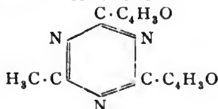
Methyldiparatolyltricyanid (Diparatolylmethylkyanidin, Ditolenylimidin), $(CH_3 \cdot C_6H_4)_2 \cdot C_3N_3 \cdot CH_3$. Erhalten durch Einwirkung von 15·5 Grm. Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von 38·6 Grm. p-Tolunitril und 15·5 Grm. Acetylchlorid (4) oder beim Erhitzen von 10 Grm. salzsaurem p-Tolenylamidin und 6 Grm. entwässertem Natriumacetat mit 25 Grm. Essigsäureanhydrid (5).

Siedet unter 15 Millim. Druck bei ca. 245°, Schmp. 159° (4). Weisse, glänzende, bei 152—153° schmelzende Nadeln, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind (5).

Methyldinaphtyltricyanid (Dinaphtylmethylkyanidin, Naphtimidin), $(C_{10}H_7)_2 \cdot C_3N_3 \cdot CH_3$. Aus β-Naphtamidinchlorhydrat, wenn dieses mit geschmolzenem Natriumacetat und etwa der 4—5fachen Menge Essigsäureanhydrid 15 Minuten erhitzt wird.

Farblose, bei 195° schmelzende dicke Prismen, welche nicht in Wasser, sehr schwer selbst in heissem Alkohol, leicht in heissem Benzol, schwer in heissem Eisessig löslich sind. Durch Kochen mit Eisessig Umwandlung in Naphtamid (6).

Methyldifuryltricyanid, $C_{12}H_9N_3O_2$,



Salzsaures Furfuramidin, dem die äquivalente Menge trocknen essigsauren Natriums zugesetzt ist, wird mit Essigsäureanhydrid 10—15 Minuten zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser und Kalilauge fällt ein voluminöser Niederschlag, welcher aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden, bei 138° schmelzenden Nadeln

krystallisirt. Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, wenig in Wasser. Schwache Base; in concentrirten Säuren gelöst, wird sie durch Wasser wieder abgeschieden (7).

Platindoppelsalz; kleine, gelbe Prismen, welche beim Waschen mit Wasser zersetzt werden (7).

Aethyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot C_2H_5$ (1), dies. Handwörterb. Bd. VIII, pag. 180).

Propyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot C_3H_7$ (1), dies. Handwörterb. Bd. VIII, pag. 180.

Normalhexyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot C_6H_{13}$ (1), dies. Handwörterb. Bd. VIII, pag. 180.

Normalheptyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot C_7H_{15}$. Aus 16·8 Grm. Caprylchlorid und 21 Grm. Benzonitril durch Einwirkung von 10·5 Grm. Aluminiumchlorid. Das durch Erwärmen auf dem Wasserbade entstandene breiige Reactionsprodukt wird nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen, gewaschen, in Aether aufgenommen und nach Verjagung desselben im Vacuum destillirt. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 28° schmelzen und unter 15 Millim. Druck bei 274—275° destilliren (4).

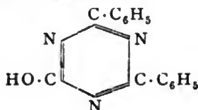
Normaloctyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot C_8H_{17}$. Entsteht beim Behandeln von 23 Grm. Nonylchlorid und 23 Grm. Benzonitril mit 11·5 Grm. Aluminiumchlorid. Zur Reinigung wird die Verbindung unter möglichst geringem Druck destillirt und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 43°; Siedep. unter 15 Millim. Druck bei 284—285° (4).

Normalnonyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot C_9H_{19}$. Gewonnen durch Erwärmen von 25·7 Grm. Caprinylchlorid, 32·2 Grm. Benzonitril und 16 Grm. Aluminiumchlorid.

Schmp. bei ca. 38°. Siedep. unter 15 Millim. Druck bei 292—294° (4).

Normalpentadecyldiphenyltricyanid, $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot C_{15}H_{31}$ (1), dies. Handwörterbuch Bd. VIII, pag. 180.

Diphenyloxykyanidin, $C_{15}H_{11}N_3O$,



Entsteht aus der durch Einwirkung von Acetylmalonsäureester auf Benzamidin erhaltenen Verbindung beim Erwärmen derselben bis auf 200° (8); ferner aus Benzamidin und Kohlenoxychlorid oder Chlorkohlensäureäther (9, 7). Nadeln vom Schmp. 289°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Pyridin. Wird leicht von verdünnter Natronlauge aufgenommen. Löslich in concentrirter Salzsäure.

Diphenylchlorkyanidin, $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot Cl$. Aus Diphenyloxykyanidin bei einstündigem Kochen mit der doppelten Menge Phosphoroxychlorid. Weisse Nadeln vom Schmp. 138—139° (10).

Diphenylphenylhydrazokyanidin, $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$. Entsteht durch Erwärmen gleicher Gewichtsmengen Phenylhydrazin und Diphenylchlorkyanidin. Krystallisirt aus Alkohol in röthlich weissen, bei 140° schmelzenden Nadeln (10).

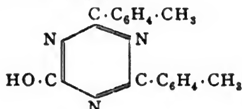
Diphenylanilidokyanidin, $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$. Gewonnen durch Zusammenschmelzen von Diphenylchlorkyanidin mit der halben Gewichtsmenge Anilin. Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden weissen Blättchen vom Schmp. 155° (10).

Diphenylamidokyanidin, $(C_6H_5)_2 \cdot C_3N_3 \cdot NH_2$. Entsteht aus Diphenylchlorkyanidin und alkoholischem Ammoniak durch 6stündiges Erwärmen auf 170—180°.

Glänzende, bei 172° schmelzende Nadeln (10).

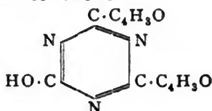
Pikrat: Schmp. 184°.

Ditolyloxykyanidin, $C_{17}H_{15}N_3O$,



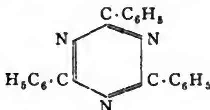
Aus p-Tolenylamidin und Kohlenoxychlorid. Feine, atlasglänzende, über 300° schmelzende Nadeln, die schwer in Alkohol, leicht in Alkalien löslich sind (7).

Difuryloxykyanidin, $C_{11}H_7N_3O_3$,



Zu einer concentrirten Lösung von salzsaurem Furfuramidin fügt man 4 Mol. einer 15 proc. Natronlauge und dann langsam unter Umschütteln so lange eine 20 proc. Lösung von $COCl_2$ in Toluol, bis CO_2-Entwicklung beginnt. Es scheidet sich eine körnige Masse aus, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine, weisse, sich über 250° zersetzende Prismen darstellt (7).

Triphenyltricyanid, Kyaphenin, $C_{21}H_{15}N_3$,



cf. dies. Handwörterbuch Bd. VIII, pag. 144, 179.

Geringe Mengen Kyaphenin entstehen aus Benzoylchlorid, Benzonitril und Aluminiumchlorid (11, 12). Zweckmässiger ist folgende

Darstellung: Zu einem Gemisch von 15 Thln. Benzonitril, 8 Thln. Benzoylchlorid und 9 Thln. trocknem gepulvertem Chlorammonium fügt man unter Eiskühlung 8·5 Thle. Chloraluminium. Durch zeitweises Herausnehmen aus dem Eis geht das Aluminiumchlorid in Lösung und es entsteht eine dicke, gelbe Flüssigkeit, welche nach 1—2 Stunden etwa 24 Stunden im Oelbade unter allmählicher Steigerung der Temperatur auf 90—140° und schliesslich einige Zeit auf 140—150° erwärmt wird. Die beim Erkalten entstandene feste Masse wird zerkleinert, in Eiswasser eingetragen, nach mehrstündigem Stehen filtrirt, mit Salzsäure, Wasser und zur Entfernung des unveränderten Benzonitrils mit Aether gewaschen. Nachdem der Rückstand schliesslich noch mit Natronlauge, Wasser und kaltem Alkohol behandelt ist, bleibt Kyaphenin (ca. 60% der theoretischen Ausbeute) zurück, welche aus Benzol umkrystallisirt wird. Schmp. 233—233·5° (12).

Aethylentetraphenylhexacyanid, $C_{32}H_{24}N_6$, $(C_6H_5)_2\cdot C_3N_3\cdot(CH_2\cdot CH_2)\cdot C_3N_3\cdot(C_6H_5)_2$. Eine Mischung von 25 Grm. Benzonitril, 10 Grm. Succinylchlorid und 10 Grm. Aluminiumchlorid wird während eines Tages langsam im Wasserbade erwärmt und schliesslich einige Zeit auf 100° gehalten. Das Reactionsprodukt, zunächst mit Wasser gewaschen, wird nach dem Trocknen mit Aether behandelt und aus Nitrobenzol umkrystallisirt.

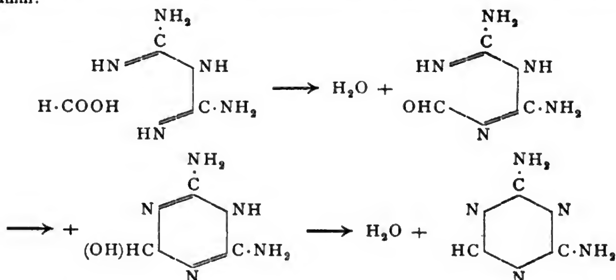
Feine, silberglänzende, bei ca. 245° schmelzende Blättchen, welche in Aethyl- und Isobutylalkohol kaum löslich sind (4).

Guanamine*) cf. dies. Handwörterbuch Bd. IV, pag. 560.

Guanamine entstehen aus Biguanid:

1. Durch Einwirkung von Fettsäuren bei ca. 160—200°.

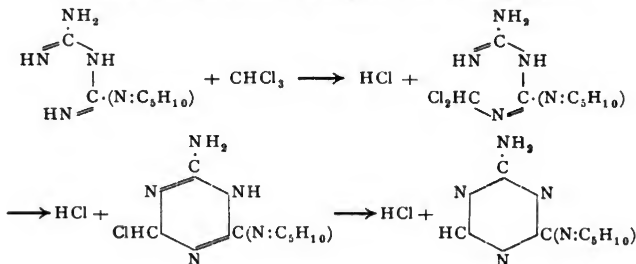
Biguanid und Ameisensäure (ameisensaures Biguanid) ergeben Formoguanamin:



Aus Piperylbiguanid und Ameisensäure entsteht Piperylformoguanamin; aus Piperylbiguanid und Essigsäure Piperylacetoguanamin.

2. Beim Behandeln mit Chloroform und Kali schon bei 0°.

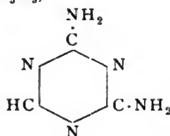
So bildet sich z. B. aus dem Piperylbiguanid Piperylformoguanamin:



Analog liefert Biguanid Formoguanamin (Bamberger und Seeberger, Ber. 1892, pag. 525; Bamberger und Dieckmann, Ber. 1892, pag. 534).

*) 1) Bamberger und Seeberger, Ber. 1892, pag. 525. 2) Bamberger und Dieckmann Ber. 1892, pag. 534. 3) Haaf, J. pr. Ch. N. F. 43, pag. 75.

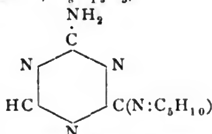
Formoguanamin, $C_3H_5N_5$,



cf. Bd. IV, pag. 561.

1. 1 Mol. bei 120° getrocknetes saures Biguanidsulfat wird mit 2 Mol. getrocknetem ameisensaurem Natrium bis auf 200° erhitzt. Nachdem die Schmelze mit kaltem Wasser ausgewaschen ist, wird sie in Salzsäure gelöst und die Base durch Natronlauge gefällt. 2. Salzsaures Biguanid wird unter Kühlung mit alkoholischem Kali und Chloroform übergossen, nach mehrtägiger Digestion wird filtrirt und aus dem Rückstand das Formoguanamin in der angedeuteten Weise gewonnen (2).

Piperylformoguanamin, $C_8H_{13}N_5$,



1. Eine Chloroformlösung von Piperylbiguanid wird über gepulvertem Aetzkali 8—10 Tage stehen gelassen. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms wird der Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen und das Guanamin durch Natronlauge gefällt. 2. 0·4 Grm. bei 130° entwässertes Piperylbiguanidsulfat wird mit 0·2 Grm. getrocknetem Natriumformiat auf ca. 160° erhitzt. Die beim Behandeln des Reactionsproduktes mit verdünnter Natronlauge zurückbleibenden Flocken werden aus Alkohol umkrystallisirt.

Feine, glasglänzende Prismen oder wollige, seideglänzende Nadeln vom Schmp. 194·5°. Löslich in heissem Wasser und Alkohol, weniger in der Kälte; schwer in Aether, mässig leicht in Chloroform (1).

Chlorhydrat, $C_3H_3N_5\cdot(C_5H_{10})HCl$. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, farblosen Nadeln. Leicht löslich in Wasser und (namentlich heissem) Alkohol. Schmp. 201° (1).

Sulfat, $[C_3H_3N_5(C_5C_{10})]_2$, $H_2SO_4 + H_2O$. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 221—222° schmelzenden Blättchen. Leicht löslich in Wasser und kochendem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol (1).

Platindoppelsalz, $(C_8H_{13}N_5\cdot HCl)_2PtCl_4$. Orangegelbe, flache Nadeln, welche bei 219° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in kochendem, kaum in Alkohol (1).

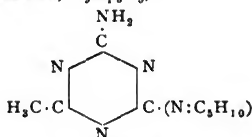
Goldsalz, $(C_8H_{13}N_5\cdot HCl)AuCl_3$. Scheidet sich auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base in gelben, zu glänzenden Nadeln erstarrenden Oeltropfen ab. Frisch dargestellt schmilzt es bei 90°, nach längerer Zeit bei 158°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter unter theilweiser Zersetzung in heissem. Wird auch durch die Wirkung des Lichtes zersetzt (1).

Pikrat, $C_3H_3N_5(C_5H_{10})\cdot 2C_6H_3N_3O_7$. Gelbe, bei 188° schmelzende Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Ebenso in Alkohol (1).

Silbernitratverbindung, $(C_8H_{13}N_5)_2AgNO_3$. Scheidet sich als schwerer krystallinischer Niederschlag aus beim Vermischen alkoholisch - wässriger oder rein alkoholischer Lösungen von Piperylformoguanamin und Silbernitrat. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem Wasser; krystallisirt aus letzterem in warzenförmig vereinigten Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung, je nach Art des Erhitzens, bei 229—238° (1).

Silbernitratverbindung, $(C_8H_{13}N_5)\cdot AgNO_3$. Fällt in voluminösen, weissen Flocken, wenn eine stark verdünnte alkoholische Lösung von Piperylformoguanamin und Silbernitrat ropfenweise mit sehr verdünntem Ammoniak versetzt wird. Leicht löslich in Ammoniak (1).

Piperylacetoguanamin, $C_9H_{15}N_5$,



Entsteht, wenn ein sorgfältig getrocknetes Gemenge von Piperylbiguanidsulfat und essigsaurem Natrium kurze Zeit auf 190—200° erhitzt wird.

Lange, flache Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 177—179° (1).

Propioguanamin, $C_5H_9N_5$. Aus propionsaurem Guanidin durch einstündiges Erhitzen auf 230°; concentrirte Natronlauge fällt aus dem wässrigen Auszuge der Schmelze die Base. Krystallisirt aus heissem Wasser in Pyramiden. Bräunt sich gegen 200° ohne zu schmelzen.

Die gut krystallisirenden Salze lösen sich leicht in Wasser und Alkohol (3).

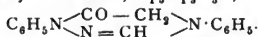
Isoamylguanamin, $C_8H_{15}N_5$, cf. Bd. IV, pag. 563.

Ein scharf getrocknetes Gemenge von 1 Mol. saurem Biguanidsulfat und 2 Mol. capronsaurem Natrium wird 1—1½ Stunden auf 220—230° erhitzt. Schmp. 176° (2).

Oenanthoguanamin, $C_9H_{17}N_5$. Dargestellt aus önanthsaurem Guanidin durch einstündiges Erhitzen auf 236°. — Krystallisirt aus Natronlauge oder Wasser in rhombischen Tafeln und Stäbchen vom Schmp. 130°. Leicht löslich in Alkohol (3).

Krystallformen der Guanamine (3).

Diphenylacitetrahydrotriazin, $C_{15}H_{13}N_3O$,



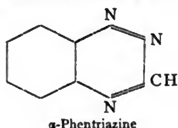
α-Phenylglycinylphenylhydrazid, $C_6H_5 \cdot N\begin{smallmatrix}NH_2 \\ CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$, wird mit der 6fachen Menge reiner Ameisensäure 5 Stunden am Rückflusskühler gekocht und der auf Zusatz von Wasser fallende Niederschlag aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. — Kleine, seideglänzende, bei 173—174° schmelzende Blättchen. Unlöslich in Aether und wässrigen Alkalien. Wird aus der Lösung in concentrirter Salzsäure durch Wasser gefällt. (Widman, Ber. 1893, pag. 2616).

Phentriazine.*) Einem Vorschlage von Widman (7) gemäss bezeichnet man Abkömmlinge des Naphtalins, in welchen in ein und demselben Ringcomplex 3 Methingruppen durch je ein Stickstoffatom ersetzt sind als Phentriazine.

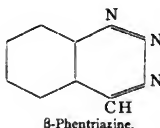
---

*) 1) Bamberger und Wheelwright, Ber. 1892, pag. 3206. 2) Bamberger u. Lorenzen, Ber. 1892, pag. 3539. 3) Bischler, Ber. 1889, pag. 2801. 3a) Bischler und Brodsky, Ber. 1889, pag. 2818. 4) Hempel, J. f. pr. Ch. N. F. 41, pag. 161. 5) Weddige und Finger, J. f. pr. Ch. N. F. 35, pag. 262. 6) Finger, J. f. pr. Ch. N. F. 37, pag. 431. 7) Widman, J. f. pr. Ch. N. F. 38, pag. 192. 8) Busch, Ber. 1892, pag. 445. 9) Goldschmidt und Poltzer, Ber. 1891, pag. 1000. 10) Goldschmidt und Rosell, Ber. 1890, pag. 487. 11) Meldola und Forster, Chem. Soc. 1891 I, pag. 678. 12) Bamberger und Witter, Ber. 1893, pag. 2786. 13) Zacharias, J. f. pr. Ch. N. F. 43, pag. 446. 14) Niementowski, Ber. 1888, pag. 1538.

Je nachdem die Stickstoffatome durch eine Methingruppe getrennt oder benachbart sind, unterscheidet man 2 Formen:



α-Phentriazine



β-Phentriazine.

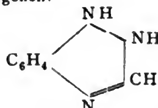
α-Phentriazine.

Dieselben entstehen

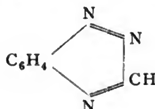
1. Aus den o-Amidophenylhydrazinen, und zwar

a) durch Behandlung ihrer Säureabkömmlinge mit Phosphorsäureanhydrid (4).

b) durch Reduction der Formyl-Monoacetyl- etc. Verbindungen des o-Nitrophenylhydrazins mit Natriumamalgam in saurer Lösung (3). Der zuerst entstandene Amidokörper: $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup NH \cdot NH \cdot OCH \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix}$, wird unter Verlust von Wasser in Dihydro-α-phentriazin übergehen:

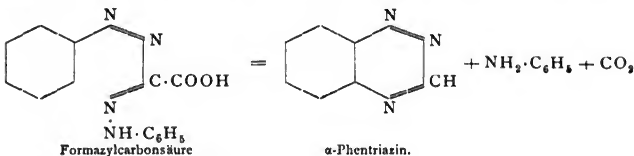


welches leicht zwei Wasserstoffatome unter Bildung von α-Phentriazin:



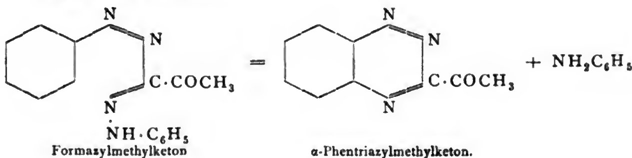
abgiebt.

2. Aus Formazylverbindungen durch Einwirkung heisser concentrirter Mineralsäuren (1, 2, 12).



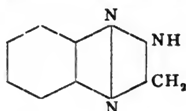
Formazylcarbonsäure α-Phentriazin.

In gleicher Weise liefert



Formazylmethylketon α-Phentriazylmethylketon.

Von dem nicht isolirten Dihydro-α-Phentriazin



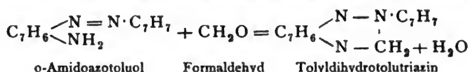
leiten sich die Derivate

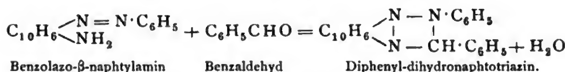


ab; desgleichen von dem in freiem Zustande nicht bekannten Dihydronaphtotriazin, $C_{10}H_6\langle\begin{smallmatrix} N - NH \\ N - CH_2 \end{smallmatrix}$, Verbindungen der Zusammensetzung,



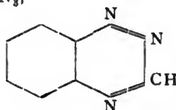
Dieselben entstehen aus Orthoamidoazoverbindungen und Aldehyden:





Die Reaction verläuft bei gewöhnlicher Temperatur, durch Erhitzen mit Alkohol im Rohr (GOLDSCHMIDT und ROSELL, Ber. 1890, pag. 505; GOLDSCHMIDT und POLTZER, Ber. 1891, pag. 1000) oder beim Erwärmen in Eisessiglösung [MELDOLA und FORSTER, Journ. of. chem. Soc. 1891 (Bd. 59), pag. 678].

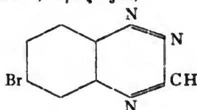
α-Phentriazin, $C_7H_5N_3$,



Entsteht bei der Reduction von Formyl-o-Nitrophenylhydrazin mit Natriumamalgam in saurer alkoholischer Lösung (3); aus Acet-o-amidophenylmethylhydrazin und Phosphorsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (4); aus Formazylcarbonsäureester durch Einwirkung concentrirter Säuren, Nebenprodukte: Anilin, Phenazin, Formazylwasserstoff (1, 2).

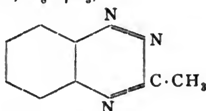
Tief orangerothe, glänzende Nadeln; leicht flüchtig mit Wasserdampf; von chinolinartigem Geruch. Sublimirbar. Schmp. 74—75°. In organischen Lösungsmitteln und Wasser namentlich in der Siedehitze sehr leicht löslich; wird durch wenig Alkali aus der wässrigen Lösung vollkommen abgeschieden. Siedet unzersetzt bei 235—240°. Schwache Base; die Salze sind in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich.

Parabrom-α-phentriazin, $C_7H_4N_3Br$,



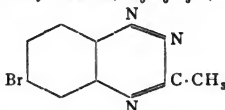
Erhalten durch Reduction der Formylverbindung des Parabrom-o-nitrophenylhydrazins mit Natriumamalgam und Eisessig in alkoholischer Lösung. Krystallisirt aus siedendem Wasser in canariengelben, voluminösen, feinen Nädelchen von Alkaloidgeruch; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem; in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Kälte leicht löslich (3a).

α-Phenmethyltriazin, $C_8H_7N_3$,



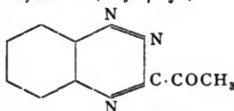
Dargestellt durch Reduction von Monoacetyl-o-Nitrophenylhydrazin mit Natriumamalgam (3). Bei 88—89° schmelzende Krystalle, welche bei 250—255° unter geringer Zersetzung destilliren; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol: wenig löslich in heissem Ligroïn.

Parabrom-α-phenmethyltriazin, $C_8H_6N_3Br$,



Aus Acetylparabromorthonitrophenylhydrazin durch Reduction; schlechte Ausbeute (3a). Krystallisirt aus Wasser in goldgelben, bei 115° schmelzenden Blättchen; wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, Aether, Benzol, Alkohol, Eisessig.

α-Phentriazyl-methylketon, $C_9H_7N_3O$,



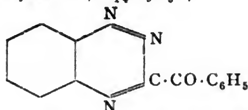
Aus Formazylmethylketon durch concentrirte Mineralsäuren cf., pag. 286.

Goldgelbe, glänzende, bei 121·5—122·5 schmelzende Nadeln von schwach basischen Eigenschaften, welche sich in concentrirten Mineralsäuren lösen und durch Wasser wieder gefällt werden. Löslich in kochendem Wasser, weniger in kaltem. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, Aether, Chloroform, sehr schwer in kaltem Ligroin (2).

Hydrazon des α-Phentriazylmethylketons, $C_7H_4N_3·C·CH_3$ / N / $NH·C_6H_5$. Aus der alkoholischen Lösung des Ketons durch Phenylhydrazin. Ziegelrothe, atlasglänzende, flache, bei 202°

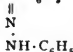
schmelzende Nadeln. In Alkohol, selbst in der Siedehitze schwer löslich; schwer löslich in Aether, Ligroïn, leicht in heissem Aceton und Benzol (2).

α-Phentriazylphenylketon, $C_{14}H_9N_3O$,



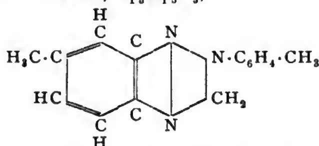
Entsteht neben Anilin bei Einwirkung concentrirter Mineralsäuren auf Formazylphenylketon.

Goldgelbe, seideglänzende, bei 114° schmelzende Nadeln, welche leicht löslich in Aether, Chloroform und heissem Alkohol sind, schwerer in Wasser und Ligroïn (12).

Hydrazon, 

. Kleine, braunrothe Nadeln mit violettem Oberflächenschimmer, welche bei ca. 185° schmelzen; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Essigäther und heissem Aether, mässig leicht in warmem Alkohol und Eisessig (12).

Tolyldihydrotolutriazin, $C_{15}H_{15}N_3$,

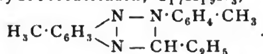


Aus o-Amido-azotoluol, wenn dieses mit überschüssigem Paraformaldehyd und Alkohol einige Stunden im Rohr auf 140° erhitzt wird. Die nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibende Krystallmasse wird aus Weingeist umkrystallisirt. Weisse, glänzende, bei 178° schmelzende Prismen, welche in heissem Alkohol leicht, in Aether schwer löslich sind (9).

Chlorhydrat, $C_{15}H_{15}N_3HCl$. Weisse, durchsichtige Tafeln vom Schmp. 220° (9).

Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{15}N_3\cdot HCl)_2PtCl_4$. Mikrokrystallinischer, gelber Niederschlag. Schmp. 216° (9).

Aethyl-Tolyl-dihydrotolutriazin, $C_{17}H_{19}N_3$,

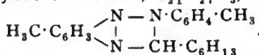


Entsteht aus o-Amidoazotoluol und Propionaldehyd durch Erhitzen auf 140° in alkoholischer Lösung. Weisse Nadeln (aus Benzol), Schmp. 168° (9).

Chlorhydrat, $C_{17}H_{19}N_3\cdot HCl$. Lange, weisse, bei 96° schmelzende Nadeln (9).

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{19}N_3\cdot HCl)_2PtCl_4$. Kleine, gelbe Nädelchen, Schmp. 221° (9).

Hexyl-Tolyl-dihydrotolutriazin, $C_{21}H_{27}N_3$,



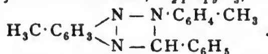
Gewonnen durch Erhitzen von o-Amidoazotoluol mit Oenanthol und Alkohol.

Weisse, bei 165° schmelzende Nadeln; löslich in heissem Benzol (9).

Chlorhydrat, $C_{21}H_{27}N_3\cdot HCl$. Weisse, durchsichtige Tafeln. Schmp. 96° (9).

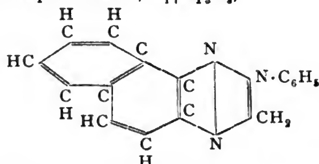
Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{27}N_3\cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmp. 171° (9).

Phenyl-tolyl-dihydrotolutriazin, $C_{21}H_{19}N_3$,



o-Amidoazotoluol wird in überschüssigem kalten Benzaldehyd aufgelöst; nach einiger Zeit scheiden sich Krystalle aus, welche nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Weingeist farblose, silberglänzende, bei 220° schmelzende Nadeln bilden (9, 10).

Phenyldihydronaphtotriazin, $C_{17}H_{13}N_3$,

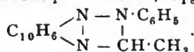


Entsteht durch Erhitzen von Benzolazo-β-naphtylamin mit Alkohol und 40 proc. wässriger Formaldehydlösung oder besser Paraformaldehyd auf 140°. Die nach dem Abdunsten des Alkohols hinterbleibenden Krystalle werden aus Alkohol umkrystallisirt. — Weisse, durchsichtige Tafeln, welche Krystallwasser enthalten und bei 164° schmelzen — wasserfrei bei 184°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol und Aether, unlöslich in Ligroïn (9).

Chlorhydrat, $C_{17}H_{13}N_3 \cdot HCl$. Krystallisirt nach dem Eindampfen einer mit concentrirter Salzsäure versetzten alkoholischen Lösung der Base in feinen, weissen, bei 254° schmelzenden Nadeln aus. Löslich in warmem Alkohol und stark salzsäurehaltigem Wasser; reines Wasser bewirkt Zerlegung (9).

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{13}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Fällt in kleinen, gelben Nadeln auf Zusatz von Platinchlorid zur alkoholisch-salzsauren Lösung der Base. Verkohlt bei ca. 240° (9).

Methyl-phenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{18}H_{15}N_3$,



Wird Benzolazo-β-naphtylamin mit Alkohol zu einem Brei angerührt und mit überschüssigem Acetaldehyd versetzt, so erwärmt sich die Mischung und es entsteht eine tiefrothe Lösung. Die nach dem Vertreiben des Alkohols zurückbleibende Krystallmasse wird aus Alkohol — unter Zusatz von Thierkohle — umkrystallisirt. Farblose, glänzende Tafeln. Leicht löslich in heissem Alkohol, schwierig in heissem Benzol, wenig in Aether, unlöslich in Ligroïn (9).

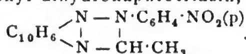
Chlorhydrat, $C_{18}H_{15}N_3 \cdot HCl$. Durchsichtige Tafeln. Schmp. 252° (9).

Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{15}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln, welche sich gegen 260° zersetzen (9).

Methyl-phenyl-dihydronaphtotriazinmethyljodid, $C_{18}H_{15}N_3 \cdot CH_3J$. Durch Erhitzen von Methyl-phenyl-dihydronaphtotriazin mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100°. Weisse, durchsichtige Tafeln vom Schmp. 244° (9).

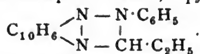
Platindoppelsalz, $(C_{18}H_{15}N_3 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$. Feine, gelbe, bei 260° schmelzende Nadeln (9).

Methyl-p-nitrophenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{18}H_{14}N_4O_2$,



Beim Kochen der Eisessiglösung von p-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin und Acetaldehyd. Krystallisirt aus Alkohol in dicken, bei 107° schmelzenden Prismen (mit Krystallalkohol) (11).

Aethyl-phenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{19}H_{17}N_3$,

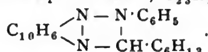


Aus Benzolazo-β-naphtylamin und Propionaldehyd. Weisse, bei 219° schmelzende Nadeln, welche in Alkohol und heissem Benzol leicht, in Aether schwer löslich sind; unlöslich in Ligroïn (9).

Chlorhydrat, $C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl$. Weisse Nadeln; Schmp. 258° (9).

Platindoppelsalz, $(C_{19}H_{17}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Kleine, gelbe Krystalle, welche sich gegen 265° zersetzen (9).

Hexyl-phenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{23}H_{25}N_3$,

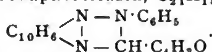


Entsteht bei mehrstündigem Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzolazo-β-naphtylamin mit der entsprechenden Menge Oenanthol auf dem Wasserbade. — Feine, weisse Nadeln vom Schmp. 176·5°; löslich in Alkohol und Benzol (9).

Chlorhydrat, $C_{23}H_{25}N_3 \cdot HCl$. Lange, weisse, bei 226° schmelzende Nadeln (9).

Platindoppelsalz, $(C_{23}H_{25}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Kleine, gelbe Krystallkörnchen. Schmp. 225° (9).

Furyl-phenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{21}H_{15}N_3O$,

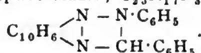


Aus Benzolazo-β-naphtylamin beim Erwärmen mit Furfurol und etwas Alkohol. Feine, weisse, bei 241° schmelzende Nadeln, welche sich in heissem Benzol lösen; unlöslich in Ligroïn (9).

Chlorhydrat, $C_{21}H_{15}N_3O \cdot HCl$. Durchsichtige Tafeln, welche gegen 230° verkohlen (9).

Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{15}N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag; zersetzt sich gegen 240° (9).

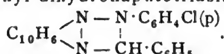
Diphenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{23}H_{17}N_3$,



Ein Gemenge gleicher Moleküle Benzolazo-β-naphtylamin und Benzaldehyd wird mit etwas Alkohol einige Zeit auf 140° erhitzt. Weisses, in Benzol und Aether schwer lösliches Krystallpulver (aus Alkohol). Schmp. 193° (10, 9).

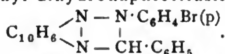
Chlorhydrat, $C_{23}H_{17}N_3 \cdot HCl$. Schmp. 220° (10).

p-Chlorphenyl-phenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{23}H_{16}N_3Cl$,



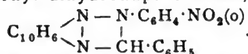
Durch Erhitzen von p-Chlorbenzolazo-β-naphtylamin und Benzaldehyd in Eisessiglösung. Weisse, glänzende, bei 211—212° schmelzende Nadeln (aus verdünntem Alkohol) oder grosse, durchsichtige Krystalle vom Schmp. 206° (aus absolutem Alkohol; Krystallalkohol enthaltend). Löslich in heissem Toluol (11).

p-Bromphenyl-phenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{23}H_{16}N_3Br$,



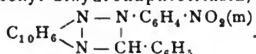
Aus p-Brombenzolazo-β-naphtylamin und Benzaldehyd. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen. Schmp. 211° (11).

o-Nitrophenyl-phenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{22}H_{16}N_4O_2$,



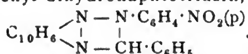
o-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin wird mit dem 10fachen Gewicht Eisessig und der berechneten Menge Benzaldehyd eine Stunde gekocht, dann das entstandene Triazin durch Wasser gefällt. Prismatische, durchsichtige Nadeln vom Schmp. 210 bis 211° oder kleine, gelbe Nadeln vom Schmp. 208—209°. Löslich in heissem Alkohol (11).

m-Nitrophenyl-phenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{23}H_{16}N_4O_2$,



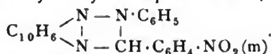
Aus m-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin und Benzaldehyd. Durchsichtige, rhombische Krystalle — Schmp. 228·5° oder kleine, gelbe, undurchsichtige Rhomben — Schmp. 225—226°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol (11).

p-Nitrophenyl-phenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{23}H_{16}N_4O_2$,



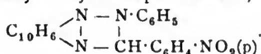
Aus p-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin und Benzaldehyd. Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, durchscheinenden Tafeln. Schmilzt bei ungefähr 243° unter Zersetzung (11).

Phenyl-m-nitrophenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{23}H_{16}N_4O_2$,



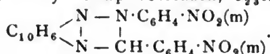
Durch Erhitzen von Benzolazo-β-naphtylamin mit m-Nitrobenzaldehyd in Eisessiglösung gewonnen. Krystallisirt aus Eisessig in strohgelben prismatischen Nadeln vom Schmp. 212° (Krystalleisessig enthaltend), aus Alkohol in strohgelben, bei 215° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln (11).

Phenyl-p-nitrophenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{23}H_{16}N_4O_2$,



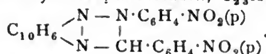
Aus Benzolazo-β-naphtylamin und p-Nitrobenzaldehyd. Krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben Nadeln, welche bei 228—229° unter Zersetzung schmelzen (11).

Di-m-nitrophenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{23}H_{15}N_5O_4$,



Aus m-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin und m-Nitrobenzaldehyd. Krystallisirt aus Eisessig mit letzterem in gelben, rhombischen Krystallen, welche bei 248—249° unter Schwärzung schmelzen. Fast unlöslich in Alkohol; unlöslich in Säuren und Alkalien (11).

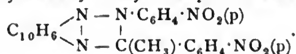
Di-p-nitrophenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{23}H_{15}N_5O_4$,



Aus p-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin und p-Nitrobenzaldehyd. Krystallisirt aus

Eisessig in schwefelgelben, bei 267° unter Schwärzung schmelzenden Nadeln oder in kleinen, orangefarbenen, bei 269—270° unter Zersetzung schmelzenden rhombischen Krystallen (1 Mol. Eisessig enthaltend). Unlöslich in Alkohol; löslich in alkoholischen Alkalien (11).

Di-p-nitrophenyl-methyl-dihydronaphtotriazin, $C_{24}H_{17}N_5O_4$,



Aus Di-p-nitrophenyl-dihydronaphtotriazin durch Kochen mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kalihydrat.

Gelbe Krystalle (aus Eisessig); leicht löslich in Alkohol (11).

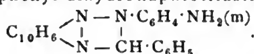
Trinitrodiphenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{23}H_{14}(NO_2)_3N_3$. Bildet sich neben dem isomeren und einem Tetranitroprodukt beim Eintragen von Diphenyl-dihydronaphtotriazin in abgekühlte rauchende Salpetersäure.

Gelbe Schuppen. Schmp. 295°. Löslich in Nitrobenzol, unlöslich in Alkohol (11).

Isomeres Trinitrodiphenyl-dihydronaphtotriazin. Schmp. 249°. Löslich in Nitrobenzol, unlöslich in Alkohol (11).

Tetranitrodiphenyl-dihydronaphtotriazin. Schmp. ca. 305°. Löslich in Nitrobenzol, unlöslich in Alkohol (11).

m-Amidophenyl-phenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{23}H_{18}N_4$,

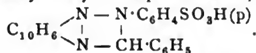


Entsteht neben dem Imidazol, $C_{10}H_6<^{N}_{NH}>C\cdot C_6H_5$, bei der Reduction von m-Nitrophenyl-phenyl-dihydronaphtotriazin mit Zinkstaub und alkoholischer Salzsäure oder Eisessig; in letzterem Falle bildet sich ausserdem die Azoxyverbindung (s. u.) — Weisse, bei 190° schmelzende Nadeln; löslich in Alkohol und Toluol (11).

Benzoylverbindung, $C_{23}H_{16}N_3\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5$. Gewonnen durch Erhitzen mit Benzoylchlorid. Amorphes, weisses Pulver, welches bei 176—177° unter Zersetzung schmilzt. Löslich in Toluol (11).

Azoxyverbindung, $\begin{matrix} C_{23}H_{16}N_3\cdot N \\ C_{23}H_{16}N_3\cdot N \end{matrix}>O$. Flache, orangefarbene Nadeln, welche bei 223—226° unter Zersetzung schmelzen. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig (11).

p-Sulfophenyl-phenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{23}H_{17}N_3SO_3$,



Aus p-Sulfobenzolazo-β-naphtylamin und Benzaldehyd. Aus ammoniakalischer Lösung nach Zusatz von Salzsäure zuerst flockig gefällt, wird es beim Stehen krystallinisch. Enthält Krystallwasser. Schwärzt sich bei 250—260°. Unlöslich in Wasser und Alkohol (11).

Natrium- und Kaliumsalz. Weisse Nadeln (11).

Calciumsalz, $(C_{23}H_{16}N_3SO_3)_2Ca\cdot 4H_2O$. Fällt auf Zusatz von Chlorcalcium zu einer heissen wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes als Gallerte, welche sich in Nadeln verwandelt (11).

Bariumsalz, $(C_{23}H_{16}N_3SO_3)_2Ba\cdot 2H_2O$. Feine, wollige, weisse Nadeln (11).

Zinksalz. Auf Zusatz von Zinksulfat zur Lösung des Ammoniaksalzes; zuerst gelatinös. Weisse Nadeln (11).

Bleisalz. Amorph (11).

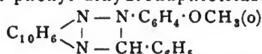
Kobaltsalz. Aus Kobaltnitrat und dem Ammoniaksalz. Weisse, in heissem Wasser lösliche Nadeln (11).

Nickelsalz. Weisse Nadeln (11).

Kupfersalz. Durch Zusatz von Kupfersulfat zum Ammoniaksalz gewonnen. Amorphes, weisses, in Wasser unlösliches Pulver (11).

Mangansalz. Weisse Nadeln (11).

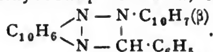
o-Methoxyphenyl-phenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{24}H_{19}N_3O$,



Aus o-Methoxybenzolazo-β-naphtylamin und Benzaldehyd.

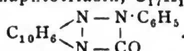
Farblose, bei 167° schmelzende Krystalle; ziemlich leicht löslich in Alkohol (11).

β-Naphtyl-phenyl-dihydronaphtotriazin, $C_{27}H_{19}N_3$,



Aus o-Amidoazo-β-naphtalin und Benzaldehyd. Krystallisirt aus Methylalkohol in gelben, durchsichtigen Nadeln (mit Methylalkohol) vom Schmp. 203°; aus Toluol in undurchsichtigen, weissen, bei 204—205° schmelzenden Nadeln. Löslich in Alkohol, Benzol und Toluol (11).

Phenyl-keto-dihydronaphtotriazin, $C_{17}H_{11}N_3O$,



Entsteht durch Erhitzen von 1 Mol. Benzolazo-β-naphtylamin mit 2 Mol. Phenylcyanat bei Gegenwart von Benzol auf 150°. Krystallisirt aus Essigäther in gelben, bei 252° schmelzenden Nadeln. Schwer löslich in Benzol. In concentrirter Schwefelsäure löslich mit rother, in concentrirter Salzsäure mit gelber Farbe; wird durch Ammoniak wieder ausgefällt. Concentrirte Salzsäure bewirkt bei 160° vollständige Spaltung (Phenol, β-Naphtylamin etc.) (10).

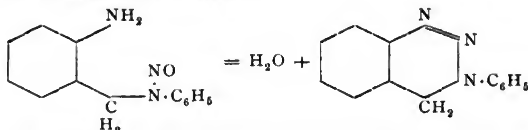
β-Phentriazine.

Alle β-Phentriazine leiten sich von der im freien Zustande nicht bekannten Dihydroverbindung ab.

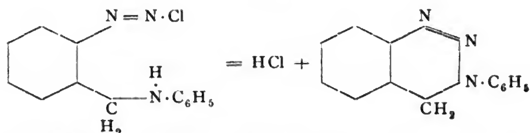
β-Phendihydrotriazine entstehen:

1. aus o-Amidobenzylaminen und salpetriger Säure (8).

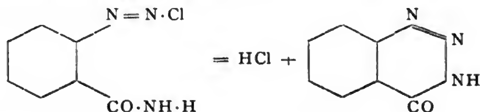
Die Reaction ist entweder so zu deuten, dass zunächst die Nitrosamine gebildet werden, welche Wasser abspalten:



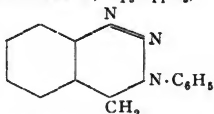
oder in der Weise, dass die intermediär entstandenen Diazochloride Salzsäure verlieren:



2. Sauerstoffhaltige Derivate — Benzazimide — bilden sich aus o-Amidobenzamiden durch salpetrige Säure. Der Bildung des Benzazimids wird die eines Diazochlorids vorausgehen (5, 6):



β-Phenphenyldihydrotriazin, $C_{13}H_{11}N_3$,



Entsteht aus o-Amidobenzylphenylhydrazin oder o-Amidobenzylanilin bei Einwirkung von salpetriger Säure (8).

Darstellung: Eine auf 0° abgekühlte Lösung von o-Amidobenzylanilinchlorhydrat in der 20fachen Gewichtsmenge Wasser wird langsam mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt. Das sich ausscheidende Reactionsprodukt wird mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung wiederholt mit 3proc. Salzsäure ausgeschüttelt. Bei Neutralisation der salzsauren Lösung mit Bariumcarbonat scheidet sich der Körper in gelben Blättchen aus.

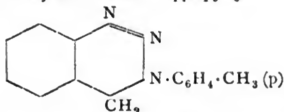
Das β-Phenphenyldihydrotriazin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, fast weissen Blättchen, welche bei 128° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Aether, Benzol, weniger in Ligroïn, fast unlöslich in Wasser. Es ist eine schwache Base; die in saurer Lösung beständigen Salze dissociiren in wässriger Lösung.

Chlorhydrat. Scheidet sich auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur ätherischen Lösung der Base in feinen Nädelchen ab (8).

Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{11}N_3\cdot HCl)_2PtCl_4$. Fällt beim Zufügen von Platinchlorid zur heissen, alkoholischen, mit wenigen Tropfen Salzsäure angesäuerten Lösung der Base als mikrokrystallinisches Pulver oder in dunkelgelben Nadeln aus. Schmilzt bei 130° unter Verpuffen (18).

Pikrat, $C_{13}H_{11}N_3\cdot C_6H_3N_3O_7$. Orangerothe, bei 111° unter Verpuffen schmelzende Nadeln (8).

β-Phenparatolyldihydrotriazin, $C_{14}H_{13}N_3$,



Aus o-Amidobenzylparatoluidinchlorhydrat und salpetriger Säure (8). Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelben Blättchen; aus Aether in derben Krystallen.

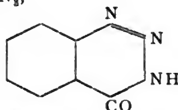
Schmp. 151°. Schwer löslich in Aether und absolutem Alkohol, leichter in heissem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Ligroïn, kaum in Wasser. Schwache Base.

Chlorhydrat entsteht auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure zur ätherischen Lösung der Base. Feine Nadeln (8).

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{13}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$. Glänzende, orangegelbe Nadeln. Schmilzt unter Aufschäumen gegen 190°.

Pikrat, $C_{14}H_{13}N_3 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Dunkelgelbe, bei 132° unter Verpuffen schmelzende Nadeln (8).

Benzazimid, $C_7H_5ON_3$,



Erhalten durch Einwirkung salpetriger Säure auf das Amid der o-Amidobenzoësäure (5, 6) oder aus o-Diazobenzoësäureester und Ammoniak (13).

Darstellung: Zu einer Auflösung von 3 Grm. o-Amidobenzamid in wenig Salzsäure wird nach Verdünnung auf 60—80 Cbcm. die berechnete Menge salpetrigsaures Natron in wässriger Lösung gegossen, worauf sich das Azimid nach kurzer Zeit in feinen Nädelchen ausscheidet. Zur Reinigung wird das Produkt aus heissem Wasser umkrystallisirt.

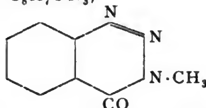
Feine, schwach rosa gefärbte Nädelchen oder silberglänzende Blättchen (aus Benzol), welche bei 211—212° unter völliger Zersetzung schmelzen. Concentrirte Salzsäure löst die Verbindung; Wasser scheidet sie wieder ab. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure tritt Spaltung ein, indem Stickstoff, Ammoniak, o-Monochlorbenzoësäure neben geringen Mengen Salicylsäure entstehen. Durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge bildet sich unter Stickstoffentwicklung Orthoamidobenzoësäure (6). Benzazimid zeigt saure Eigenschaften.

Natriumsalz, $C_7H_4NaN_3O$. Scheidet sich beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Benzazimids mit der berechneten Menge alkoholischen Natrons in kleinen Blättchen ab. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser. Verpufft beim Erhitzen, sowie beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure (5, 6).

Silbersalz, $C_7H_4AgN_3O$. Fällt auf Zusatz von Silbernitrat zur ammoniakalischen Lösung des Benzazimids als weisser, käsiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser. Schmilzt beim Erhitzen und verpufft (5, 6.)

Kupfersalz analog durch essigsaures Kupfer gefällt als gelatinöser Niederschlag (6).

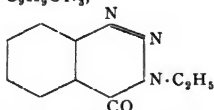
Methylbenzazimid, $C_8H_7ON_3$,



Entsteht beim Erhitzen von Benzazimidnatrium mit Jodmethyl und Alkohol auf 110—120°. Darstellung aus o-Amidobenzmethylamid, durch Einwirkung von Natriumnitrit auf die saure Lösung (5, 6).

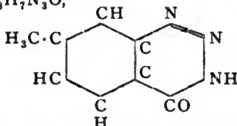
Krystallisirt in langen, seideglänzenden Nadeln oder kleinen Rhomboëdern, welche bei 123° schmelzen. Sublimirt. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem. Die Einwirkung von concentrirter Lauge oder starker Salzsäure verläuft analog wie beim Benzazimid.

Aethylbenzazimid, $C_9H_9ON_3$,



Aus o-Amidobenzäthylamid und salpetriger Säure. Weiche Nadeln. Schmp. gegen 70°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser (6).

Toluylazimid, $C_8H_7N_3O$,



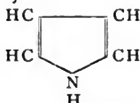
Scheidet sich in langen, weissen Nadeln ab, beim Erwärmen einer salzsauren Lösung von o-Amido-p toluylamid mit Natriumnitrit. Schmilzt unter Zersetzung bei 226°. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und siedendem Chloroform, schwieriger in Benzol. Wird von concentrirten Säuren aufgenommen und auf Zusatz von Wasser wieder abgeschieden. Löslich in verdünnten Alkalien (14).

J. ABEL.

Triazole. Azole sind nach WIDMAN (Journ, pr. Chem., N. F. 38, pag. 193) Verbindungen, welche einen fünfgliedrigen, aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden von sieben Bindungen zusammengehaltenen Kern aufweisen.

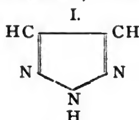
Entsprechend der Anzahl der vorhandenen Stickstoffatome sind Diazole, Triazole, Tetrazole zu unterscheiden.

Triazole können aus dem Pyrrol:

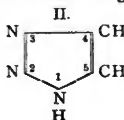


durch Eintritt von drei Stickstoffatomen an Stelle dreier Methingruppen abgeleitet werden. Es sind 4 Isomeriefälle denkbar; in zweien dieser Ringe stehen die Stickstoffatome benachbart, in zweien sind sie durch ein CH getrennt.

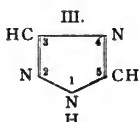
I.



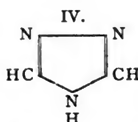
II.



III.



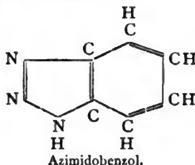
IV.



I. Osotriazol, so genannt von PECHMANN, da die ersten Derivate aus Osazonen dargestellt waren. Das Osotriazol — eine schwache Säure — ist die

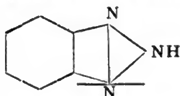
Muttersubstanz einer grossen Zahl von Verbindungen, welche sich davon durch Substitution der Wasserstoffatome durch Radikale ableiten. Durch Ersatz des Imidwasserstoffs entstehen die sogenannten v (n)-Derivate. Die beiden Methinwasserstoffe bedürfen keiner besonderen Bezeichnung da sie gleichwerthig sind. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat werden die aliphatischen Seitenketten in Carboxyl übergeführt. Der Kern ist sehr beständig; Spaltung desselben tritt nur ein bei der Destillation der v-Phenyltriazolcarbonsäure mit Natronkalk oder bei der Reduction dieser Säure durch Natriumamalgam (PECHMANN, Ann. 262, pag. 265).

II. Zu diesem Triazol stehen die sogenannten Azimidoverbindungen (LADENBURG, Ber. 1876, pag. 219; GRIESS, Ber. 1882; pag. 1778; NÖLTING und ABT, Ber. 1887, pag. 2999) in naher Beziehung, und zwar in einem ähnlichen Verhältniss wie z. B. Naphtalin zum Benzol.



Azimidobenzol.

Diese Azimidoverbindungen sind schon in Bd. III, pag. 229 behandelt. Dort aber ist für dieselbe die GRIESS'sche Formel angenommen, z. B. Azimidobenzol



während diese Formel jetzt den Pseudoazimidoverbindungen zu Grunde gelegt wird und für die Azimidoverbindungen die von LADENBURG aufgestellte Formel (s. o.) gilt.

Das Azimidotoluol liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Triazoldicarbonsäure, welche durch Abspaltung der Carboxylgruppen das Triazol II ergiebt. (BLADIN, Ber. 1893, pag. 545 u. 2736.)

Vielleicht ist auch das durch Einwirkung von Diazobenzolimid auf Acetylendicarbonsäuremethylester entstehende Produkt ein Derivat dieses Triazols (MICHAEL, Journ. pr. Chem., N. F. 48, pag. 94).

III. Von diesem Kern sich ableitende Verbindungen wurden fast gleichzeitig von BLADIN (Ber. 1885, pag. 1544; Ber. 1886, pag. 2598; Ber. 1889, pag. 796; Ber. 1892, pag. 174) und ANDREOCCI (Regia Università degli Studi di Roma. Instituto chimico 1890/91, pag. 384) nach vollständig verschiedenen Methoden dargestellt. Letzterer nannte die Verbindung Pyrrodiazol. Später haben BAMBERGER (Ber. 1893, pag. 2385) und WIDMAN (Ber. 1893, pag. 2616) eine Anzahl von Derivaten beschrieben. Die Constitution des Triazols und seiner Derivate ist namentlich durch die Arbeiten BAMBERGER's festgestellt (Ber. 1893, pag. 2783, Anm.). — Der Kern ist sehr beständig. Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat — sowohl in saurer Lösung wie in alkalischer — findet nur Oxydation der Seitenketten statt, ohne dass Ringsprengung eintritt. — Um die

Stellung der Substituenten zu kennzeichnen, sind die Wasserstoffatome — wie in obigem Schema — durch Zahlen bezeichnet.

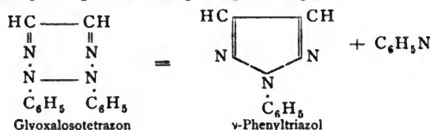
IV. Nicht bekannt.

Nomenclaturvorschläge: WIDMAN, Journ. pr. Chem., N. F. 38, pag. 185; HANTZSCH, Ber. 1891, pag. 3479; KNORR, Ber. 1889, pag. 2083, Anm.; WIDMAN, Journ. pr. Chem., N. F. 45, pag. 200; KEHRMANN und MESSINGER, Ber. 1892, pag. 901.

Osotriazole.*)

Darstellung der Osotriazole: Derivate des Osotriazols entstehen:

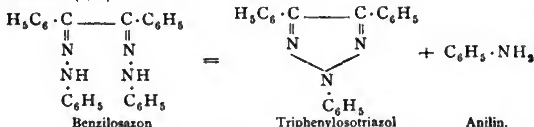
1. Aus den durch Oxydation der Phenylosazone entstehenden Osotetrazonen beim Kochen mit Säuren, wobei — unter Abspaltung der Gruppe C_6H_5N — der sechsgliedrige Ring in den fünfgliedrigen übergeht.



Glyoxalosotetrazon v-Phenyltriazol

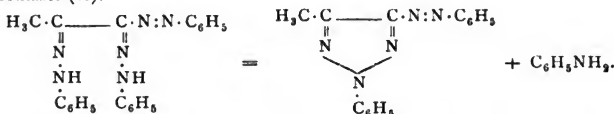
In gleicher Weise ergiebt:
Methylglyoxalosotetrazon das Methyl-v-phenylosotriazol (1, 3).
Diacetylosotetrazon das Dimethyl-v-phenylosotriazol (1, 7).
Glyoxylylcyanid-osotetrazon das Cyan-v-phenylosotriazol (3, 6).

2. Aus den Phenylosazonen beim Kochen mit Säuren oder durch trockene Destillation: (8, 2)



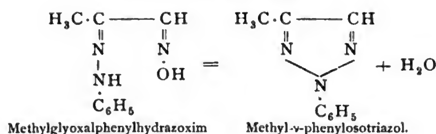
Benzilosazon Triphenylosotriazol Anilin.

Das Hydrazon des Formazylmethylketons liefert v-Phenylazophenylmethylosotriazol (10):



3. Aus den Hydrazoximen durch innere Anhydridbildung; diese tritt ein beim Kochen mit Essigsäureanhydrid; beim Kochen der Hydrazoxime, besser ihrer Monoacetate mit Wasser oder verdünnten kohlensauren Alkalien; schliesslich bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid (1, 2).

*) 1) PECHMANN, Ber. 1888, pag. 2756. 2) PECHMANN, Ann. 262, pag. 265. 3) JONAS und PECHMANN, Ann. 262, pag. 277. 4) BALTZER und PECHMANN, Ann. 262, pag. 314. 5) PECHMANN und WEHSARG, Ber. 1888, pag. 2992. 6) PECHMANN und WEHSARG, Ber. 1888, pag. 3000. 7) BALTZER und PECHMANN, Ann. 262, pag. 302. 8) AUWERS und V. MEYER, Ber. 1888, pag. 2806. 9) AUWERS und SIEGFELD, Ber. 1892, pag. 2599. 10) BAMBERGER und LORENZEN, Ber. 1892, pag. 3543. 11) BAMBERGER und de GRUYTER, Ber. 1893, pag. 2783.

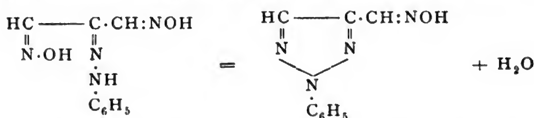


Methylglyoxalphenylhydrazoxim Methyl-v-phenylosotriazol.

Ebenso entsteht aus Diacetylphenylhydrazoxim Dimethyl-v-phenylosotriazol (1, 7), aus Acetylpropionyl-αβ-Phenylhydrazoxim Methyläthyl-v-phenylosotriazol (7), aus Benziloximhydrazon Triphenylosotriazol (9).

Auch sauerstoffhaltige Derivate des v-Phenylosotriazols können mit Hilfe dieser Reaction dargestellt werden (2).

Die Acetylverbindung des Dinitrosoacetonhydrazons liefert bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Sodalösung das Oxim des v-Phenylosotriazaldehyds:

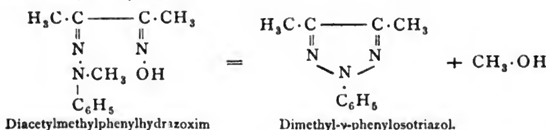


Das Oxim geht bei der Reaction zum grössten Theil unter Wasserabspaltung in das Nitril der entsprechenden Carbonsäure über, welches weiter in Amid und Säure umgewandelt wird, sodass schliesslich ein Gemenge vorliegt von: v-Phenylosotriazaldoxim, v-Phenylosotriazolcarbonsäurenitril, v-Phenylosotriazolcarbonsäureamid und v-Phenylosotriazolcarbonsäure.

Darstellung: Die aus 100 Grm. Dinitrosoacetonhydrazon dargestellte Acetylverbindung wird in einem geräumigen Kolben mit 1 Liter zehnproc. Natriumcarbonatlösung 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrt das bei der Reaction entstandene Oel zu einem festen Kuchen und die darüberstehende Flüssigkeit ist von Krystallen erfüllt. Nach dem Absaugen der Krystalle wird aus dem Filtrat die v-Phenylosotriazolcarbonsäure (20 Grm.) durch Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt. — Der Rückstand wird mit verdünnter Natronlauge verrieben, das in Lösung gegangene Aldoxim (10 Grm.) kann durch Kohlensäure wieder abgeschieden werden. — Das in Natronlauge unlösliche Gemenge von Nitril (wenig) und Amid (50 Grm.) wird in kochendem Benzol gelöst, aus welchem sich beim Erkalten das Amid fast vollständig abscheidet, während das Nitril in Lösung bleibt (3).

Wird das Dinitrosoacetonphenylhydrazon mit Essigsäureanhydrid gekocht und destillirt, so findet gleichfalls Ringschliessung statt, und es entsteht ausschliesslich Nitril (2, 3).

4. Aus Hydrazoximen, die sich von secundären Hydrazinen mit wenigstens einem aliphatischen Rest ableiten unter Austritt von Alkohol beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (2, 3).



Diacetylmethylphenylhydrazoxim Dimethyl-v-phenylosotriazol.

Aus dem Methylphenylhydrazon des Nitrosoacetessigesters entsteht der Ester der Methylphenyltriazolcarbonsäure (2, 7).

Osotriazol, $C_2H_3N_3$,



Entsteht aus Osotriazolcarbonsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt. Wasserhelles Oel von schwach basischem Geruch und widerlichem Geschmack, welches unter 715 Millim. Druck bei 203—204° siedet und bei starker Abkühlung zu einer bei 22.5° schmelzenden Krystallmasse erstarrt. In Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Ligroin. Osotriazol zeigt sowohl den Charakter einer schwachen Säure als den einer schwachen Base (4).

Chlorhydrat, $C_2H_3N_3 \cdot HCl$, fällt beim Einleiten von trockener Salzsäure in die ätherische Lösung der Base als weisses Krystallpulver aus, welches sublimirt werden kann. Beim Auflösen in Wasser tritt Dissociation ein (4).

Platindoppelsalz sehr unbeständig (4).

Silbersalz, $C_2H_2N_3Ag$, fällt als weisser Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zu einer wässrigen Osotriazollösung. Löslich in heisser Salpetersäure; unlöslich in Ammoniak; verpufft beim Erhitzen (4).

Quecksilberverbindung, $C_2H_2N_3HgCl$. Aus Osotriazollösung durch Sublimat gefällt. Glänzende Nadeln; in Salzsäure löslich (4).

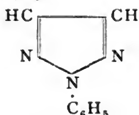
Kupfersalz. Hellblaue Fällung (4).

Natriumsalz entsteht durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine ätherische Osotriazollösung (4).

Acetyl-osotriazol, $C_2H_2N_3 \cdot COCH_3$. Farblose Flüssigkeit, welche durch Kochen von Osotriazol mit Essigsäureanhydrid gewonnen wird (4).

Benzoyl-Osotriazol, $C_2H_2N_3 \cdot COC_6H_5$. Scheidet sich als weisses Krystallpulver ab beim Schütteln einer wässrigen Lösung von Osotriazol mit Benzoylchlorid und Natronlauge. Aus Aether oder Benzol umkrystallisirt, glänzende, bei 100° schmelzende Krystalle. Beim Kochen mit Alkohol tritt Zersetzung ein unter Bildung von Benzoësäureester neben Triazol (4).

v-Phenylosotriazol, $C_8H_7N_3$,

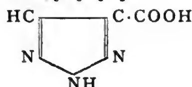


Entsteht aus dem Silbersalz der v-Phenylosotriazolcarbonsäure bei der trockenen Destillation, oder aus Glyoxalosotetrazon durch Kochen mit Salzsäure und Eisenchlorid (3) (cf. pag. 299).

Farbloses, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, welches unter 716 Millim. Druck bei 223—224° siedet. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; schwer löslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien; von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure wird es leicht aufgenommen, fällt auf Zusatz von Wasser wieder unverändert aus (3).

Mononitro-v-phenylosotriazol, $C_8H_6N_3(NO_2)$. Aus Phenylosotriazol durch Einwirkung rauchender Salpetersäure. Glänzende, farblose Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 183—184°. Leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform, Benzol (3).

Osotriazolcarbonsäure, $C_3H_3N_3O_2$,



Entsteht aus Amido-v-phenylosotriazolcarbonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer oder salpetersaurer Lösung (4).

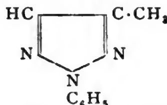
Darstellung: 70—80 Grm. Amido-v-phenylosotriazolcarbonsäure werden in einem ca. 5 Liter fassenden Kolben in Natronlauge gelöst und anfangs in der Kälte, nachher unter Erwärmen mit einer Auflösung von 400—500 Grm. Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt. Nach dem Abfiltriren und Waschen des Magandioxyds wird das Filtrat auf 2—2½ Liter eingedampft, um zunächst nach dem Ansäuern mit Essigsäure, die bei der Oxydation entstandene Oxalsäure durch Chlorcalcium auszufällen. Aus der vom Niederschlage befreiten Lösung wird durch Zusatz von Kupferacetat die Säure als Kupfersalz gefällt, dieses bei 40—50° durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat eingedampft, wobei sich die Säure als graue Krystallmasse abscheidet, welche durch Kochen mit Thierkohle farblos erhalten wird (4).

Weisses Krystallpulver, welches leicht löslich in kochendem Wasser ist, schwer in kaltem Wasser und Alkohol; unlöslich in Aether, Chloroform, Eisessig, Aceton. Schmp. 211°; verliert beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure unter Bildung von Osotriazol (4).

Kalksalz, $(C_3H_2N_3O_2)_2Ca + 4H_2O$. In kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Prismen (4).

Alkalisalze sind leicht löslich und geben mit den Salzen der Schwermetalle Niederschläge.

Methyl-v-phenylosotriazol, $C_9H_9N_3$,



Bildet sich beim Kochen von Methylglyoxalosotetrazon mit verdünnter Salzsäure (1); leichter zu erhalten durch Behandlung der Acetylverbindung des Methylglyoxal-phenylhydrazoxims mit Sodalösung (3).

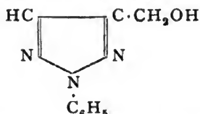
Darstellung: 100 Grm. Acetylverbindung werden mit 50 Grm. krystallisirter Soda und der 15 fachen Menge Wasser 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das entstandene gelbbraune Oel wird aus der mit wenig Natronlauge versetzten Reactionsmasse durch einen Dampfstrom übergetrieben und hierauf das alkalisch gemachte Destillat zur Reinigung mit kleinen Mengen Permanganatlösung bis zur bleibenden Rothfärbung versetzt. Nachdem durch Natriumdisulfit und Schwefelsäure das Mangansuperoxyd in Lösung gebracht ist, wird aus saurer Lösung abermals mit Wasser übergetrieben und dem Destillat durch Aether das Methyl-v-phenylosotriazol entzogen, welches schliesslich im Vacuum fractionirt wird (3).

Schwach riechendes farbloses Oel, welches unter 60 Millim. Druck bei 149 bis 150°, unter Atmosphärendruck ohne Zersetzung bei 242° siedet. Spec. Gew. = 1·1071. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird die Methyl- in Carboxyl-Gruppe verwandelt unter Bildung von v-Phenylosotriazolcarbonsäure (1, 3). Concentrirte Schwefelsäure wirkt selbst bei 100° nicht ein; rauchende Schwefelsäure liefert eine Sulfosäure.

Trinitro-methyl-v-phenylosotriazol, $C_9H_6N_3(NO_2)_3$. Aus Methyl-v-phenylosotriazol und Salpeter-Schwefelsäure. — Lange, stark glänzende, farblose Nadeln, welche bei 138° schmelzen. Leicht löslich in heissem Alkohol, Aether,

Eisessig, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; schwer löslich in kaltem Alkohol; unlöslich in kaltem Wasser und Ligroïn (3).

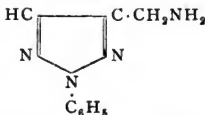
v-Phenylosotriazylalkohol, $C_9H_9N_3O$,



Bildet sich neben v-Phenylosotriazolcarbonsäure bei Einwirkung von concentrirter Natronlauge auf v-Phenylosotriazaldehyd; entsteht auch aus v-Phenylosotriazylamin und salpetriger Säure (3).

Kleine, farblose Prismen (aus einem Gemenge von Chloroform und Ligroïn), welche bei 67° unzersetzt schmelzen und leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Aceton, Chloroform, Benzol, heissem Ligroïn sind; etwas löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem; wird von verdünnter Natronlauge gelöst, der Lösung aber wieder durch Aether entzogen.

v-Phenylosotriazylamin, $C_9H_{10}N_4$,



Aus v-Phenylosotriazolthioamid durch Reduction mit Zink und concentrirter Salzsäure in alkoholischer Lösung (3).

Farbloses Oel, welches unter 100 Millim. Druck bei 222—223° siedet und begierig Kohlensäure anzieht. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform; schwer in Wasser und Ligroïn. Salpetrige Säure verwandelt die Base in v-Phenylosotriazylalkohol.

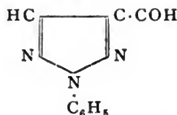
Chlorhydrat. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Tafeln. Schmp. 228—229° (3).

Weinsaures Salz scheidet sich aus concentrirter Lösung in gut ausgebildeten durchsichtigen Krystallen ab (3).

Platindoppelsalz. Krystallisirt aus Wasser in langen, schief abgestumpften Prismen (3).

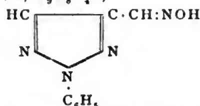
Dithiocarbaminat, fällt auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff zu der ätherischen Lösung der Base. Tafeln. Schmp. 122—123° (3).

v-Phenylosotriazaldehyd, $C_9H_7N_3O$,



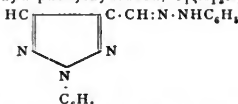
Entsteht aus dem Oxim beim Kochen mit der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure. Weisse, bei 70° schmelzende Masse, welche unzersetzt destillirt; mit Wasserdämpfen flüchtig; löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; wird von verdünnten Alkalien unverändert aufgenommen, concentrirte verwandeln in Alkohol und Säure (3).

v-Phenylosotriazaldoxim, $C_9H_8N_4O$,



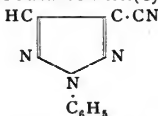
Findet sich unter den Einwirkungsprodukten von Alkalien auf das Acetat des Dinitrosoacetonphenylhydrazons (3, 5) (cf. pag. 300); entsteht aus v-Phenylosotriazaldehyd und Hydroxylamin. Weisse, glänzende Nädelchen. Schmp. 115°.

v-Phenylosotriazaldehyd-phenylhydrazon, $C_{15}H_{13}N_5$,



Fällt auf Zusatz von Phenylhydrazin zu der wässrig-alkoholischen Lösung des Aldehyds aus. Farblose, glänzende Blättchen, welche bei 109—110° zusammmensintern und bei 118—140° schmelzen; leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff; schwer löslich in Ligroïn, unlöslich in Wasser (3).

v-Phenylosotriazolcarbonsäurenitril(Cyan-v-phenylosotriazol), $C_9H_6N_4$,

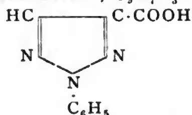


Entsteht durch Spaltung des Glyoxylylcyanidosotetrazons mit Salzsäure (6); aus dem Amid der v-Phenylosotriazolcarbonsäure bei der Destillation mit Zinkstaub; aus der Acetylverbindung des Dinitrosoacetonphenylhydrazons durch Kochen mit Soda (cf. pag. 300), besser mit Essigsäureanhydrid (3).

Darstellung: Getrocknetes Dinitrosoacetonphenylhydrazon und die doppelte Menge Essigsäureanhydrid werden in einem kleinen Fractionirkolben mit angeschmolzener Vorlage gemischt und zwei Stunden lang in gelindem Sieden gehalten. Nachdem dann Essigsäure und Essigsäureanhydrid abdestillirt sind, geht unter 60 Millim. Druck bei 190—192° ein Oel über, welches beim Erkalten erstarrt; zur Reinigung wird die Masse aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt (3).

Farblose, bei 94·5° schmelzende Blättchen von stechendem Geruch, welche mit Wasserdämpfen leicht flüchtig sind; leicht löslich in Aether, Aceton, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff; schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn; unlöslich in kaltem Wasser. Concentrirte kalte Säuren bilden aus dem Nitril das Amid der v-Penylosotriazolcarbonsäure, kochende Alkalien die Säure; durch Schwefelwasserstoff wird es in das v-Phenylosotriazolthioamid verwandelt.

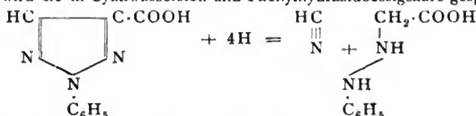
v-Phenylosotriazolcarbonsäure, $C_9H_7N_3O_2$



Durch Oxydation von Methyl-v-phenylosotriazol mit Kaliumpermanganat gewonnen (1); bei Behandlung von v-Phenylosotriazaldehyd mit concentrirtem Alkali (3).

Darstellung: Aus dem Acetat des Dinitrosoacetonhydrazons durch Einwirkung von Sodalösunng (cf. pag. 300). Zur Verarbeitung auf Säure wird die Reactionsflüssigkeit gleich mit Natronlauge gekocht — Umwandlung des Nitrils und Amids in Säure — und die abgekühlte Lösung mit Kohlensäure gesättigt; nachdem das ausgefällte Oxim abfiltrirt ist, wird die Säure in der angegebenen Weise abgeschieden (3).

Aus kochendem Wasser krystallisirt die Verbindung in weissen, glänzenden Nadeln, welche bei 191—192° schmelzen und löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, fast unlöslich in kaltem Wasser sind; mit Wasserdämpfen flüchtig. Starke Säure, welche CO_2 austreibt und beständige Salze bildet. Durch Natriumamalgam wird sie in Cyanwasserstoff und Phenylhydrazidoessigsäure gespalten (3).



Kaliumsalz, $(C_2N_3)C_6H_5 \cdot H \cdot COOK + H_2O$, fällt auf Zusatz von alkoholischem Kali zu einer gleichen Lösung der Säure als weisser Niederschlag und krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Täfelchen (3).

Bariumsalz, $(C_2N_3 \cdot C_6H_5 \cdot H \cdot COO)_2Ba + 4H_2O$. Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Chlorbarium abgeschieden. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, durchsichtige, federartig gruppirte Täfelchen (3).

Cadmiumsalz, $(C_2N_3 \cdot C_6H_5 \cdot H \cdot COO)_2Cd + 4H_2O$. Lange, farblose Nadeln.

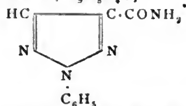
Silbersalz, $C_2N_3 \cdot C_6H_5 \cdot H \cdot COOAg$. Weisser, beständiger Niederschlag. Liefert bei der trockenen Destillation v-Phenylosotriazol (1, 3).

Die Lösung des Ammoniaksalzes giebt farblose Niederschläge mit Bleiacetat, Kupfersulfat, Mercuronitrat, Mangansulfat; gelbe Fällung mit Eisenchlorid; mit Sublimat entsteht keine Ausscheidung (1).

Methylester, $(C_2N_3) \cdot C_6H_5 \cdot H \cdot COOCH_3$. Dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung der Säure. Lange, glänzende, farblose, bei 89—90° schmelzende Nadeln, welche bei 285—286° unzersetzt destillirt werden können (3).

Aethylester, $(C_2N_3)C_6H_5 \cdot H \cdot COOC_2H_5$. Wie der Methylester dargestellt; glänzende Nadeln. Schmp. 59°, Siedep. 305—307° (3).

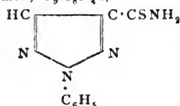
v-Phenylosotriazolcarbonamid, $C_9H_8N_4O$,



Entsteht durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Cyan-v-phenylosotriazol, reichlich beim Kochen der Acetylverbindung des Dinitrosoaceton-phenylhydrazons mit Sodalösung (cf. pag. 300).

Seideglänzende Nadeln vom Schmp. 143·5°; nicht flüchtig mit Wasserdämpfen; leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Eisessig, heissem Wasser und heissem Benzol; schwer in kaltem Wasser, kaltem Benzol und Ligroïn. Durch Kochen mit verdünnten Alkalien entsteht v-Phenylosotriazolcarbonsäure; Destillation mit Zinkstaub liefert Cyan-v-phenylosotriazol (3).

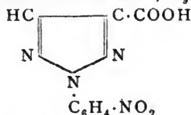
v-Phenylosotriazolthioamid, $C_9H_8N_4S$,



Erhalten beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Cyan-v-phenylosotriazols.

Schwach gelblich gefärbte, bei 131—132° schmelzende Nadeln, welche leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform, Eisessig und Schwefelkohlenstoff sind, schwerer in Ligroïn und heissem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. Durch Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung Reduction zu v-Phenylosotriazylamin (3).

Nitro-v-phenylosotriazolcarbonsäure, $C_9H_6N_4O_4$,

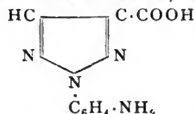


v-Phenylosotriazolcarbonsäure wird in kleinen Portionen in die zehnfache Menge rother, rauchender Salpetersäure eingetragen; giesst man die Lösung nach einer halben Stunde auf Eis, so fällt die Nitrosäure als graubraunes Pulver aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bildet sie gelbliche, bei 236° schmelzende Nadeln; löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwieriger in Aether, Chloroform und siedendem Wasser (4).

Ammoniaksalz. Lange, ziemlich schwer lösliche Nadeln.

Natriumsalz und Kaliumsalz leicht löslich.

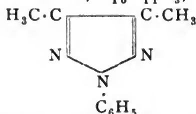
Amido-v-phenylosotriazolcarbonsäure, $C_9H_8N_4O_2$,



Entsteht aus Nitro-v-phenylosotriazolcarbonsäure bei der Reduction mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure in der Wärme. — Weisses Krystallpulver. Schmp. 252°. Aus verdünntem Alkohol oder verdünnter Essigsäure krystallisirt die Säure in dünnen Nadeln; leicht löslich in heissem Wasser. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer oder salpetersaurer Lösung entsteht Osotriazolcarbonsäure (4).

Ammoniaksalz, krystallisirt aus Alkohol in langen flachen Nadeln (4).

Dimethyl-v-phenylosotriazol, $C_{10}H_{11}N_3$,



Entsteht aus Diacetylosotetrazon beim Kochen mit Salzsäure und Eisenchloridlösung (1, 7) oder durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Diacetylhydrazoxim in Chloroformlösung (1). Zweckmässige Darstellung aus dem Acetat des Diacetyl-phenylhydrazoxims durch Kochen mit Sodalösung (7 und pag. 300). Bildet sich ferner aus dem Methylphenylhydrazoxim des Diacetyls unter dem Einfluss von Essigsäureanhydrid (7 und pag. 300).

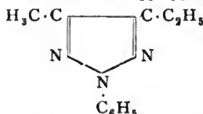
Farbloses, mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel von schwachem Geruch, welches unter 60 Millim. Druck bei 192°, unter Atmosphärendruck bei 253—255° siedet; in der Kälte erstarrt es zu durchsichtigen, bei 35° schmelzenden Krystallen; in

Wasser fast unlöslich, löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Der Körper zeigt nur schwach basische Eigenschaften; er löst sich in concentrirten Säuren, wird aber schon durch wenig Wasser wieder abgeschieden. Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung liefert Methyl-v-phenylosotriazolcarbonsäure und v-Phenylosotriazoldicarbonsäure; bei der Oxydation in essigsaurer Lösung entsteht ausschliesslich erstere Säure (1, 7).

Dinitro-dimethyl-v-phenylosotriazol, $C_{10}H_9N_3(NO_2)_2$. Eine Lösung von 1 Thl. Dimethyl-v-phenylosotriazol in 6 Thln. concentrirter Salpetersäure wird mit 9 Thln. concentrirter Schwefelsäure versetzt. Die nach kurzer Zeit durch Wasser ausgefällte Nitroverbindung krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, gelben, bei 139° schmelzenden Nadeln (7).

Trinitrodimethyl-v-phenylosotriazol vom Schmp. 227° entsteht aus Dimethyl-v-phenylosotriazol beim Erwärmen mit rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure (7, 1).

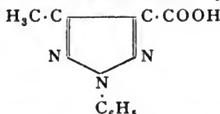
Methyläthyl-v-phenylosotriazol, $C_{11}H_{13}N_3$,



Entsteht aus dem Acetat des Acetylpropionyl-αβ-Phenylhydrazoxims, am besten bei 5—6stündigem Kochen mit der 15fachen Menge Wasser (7); Oel, welches bei 270° siedet, in der Kältemischung erstarrt und bereits unter 0° wieder schmilzt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung bildet sich Methyl-v-phenylosotriazolcarbonsäure.

Dinitro-methyläthyl-v-phenylosotriazol, $C_{11}H_{11}N_3(NO_2)_2$. Aus Methyläthyl-v-phenylosotriazol durch concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure. Glänzende, bei 113° schmelzende Nadeln (7).

Methyl-v-phenylosotriazolcarbonsäure, $C_{10}H_9N_3O_2$,



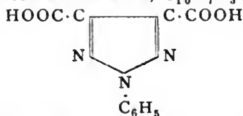
Entsteht aus Dimethyl-v-phenylosotriazol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung; bei Anwendung alkalischer Permanganatlösung neben v-Phenylosotriazoldicarbonsäure; aus Methyläthyl-v-phenylosotriazol mittelst alkalischer Permanganatlösung. Der Ester der Säure bildet sich aus dem Methylphenylhydrazon des Nitrosoacetessigäthers durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (cf. pag. 300). Nach einstündigem Kochen wird durch Natronlauge verseift, bis alles in Lösung gegangen ist und schliesslich durch Ansäuern die Säure ausgefällt (7).

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, dünnen Nadeln. Schmelzpunkt 198°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

Silbersalz, $C_{10}H_8AgN_3O_2$. Aus der ammoniakalischen Lösung der Säure durch Silbernitrat gefällt. Weisser, in heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Calcium- und Bariumsalz krystallisiren aus heissem Wasser in Nädelchen.

v-Phenylosotriazoldicarbonsäure, $C_{10}H_7N_3O_4$,



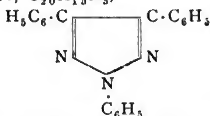
Aus Dimethyl-v-phenylosotriazol durch Oxydation.

Weisses Krystallpulver. Schmp. 255—256°. Beim Erwärmen verliert die Säure Wasser und geht in ein bei 184° schmelzendes Anhydrid über, aus welchem mit Resorcin ein Fluoresceïn entsteht (7).

Silbersalz, $C_{10}H_5Ag_2N_3O_4$. Krystallisirt aus Wasser in dünnen Fäden.

Calciumsalz, $C_{10}H_5CaN_3O_4$, feine, schwer lösliche Nadeln.

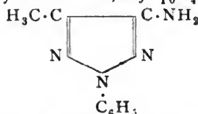
Triphenylosotriazol, $C_{20}H_{15}N_3$,



Entsteht aus Benzildihydrazon bei andauerndem Erhitzen mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 200—210° oder bei der trockenen Destillation (8); aus Benziloximhydrazon durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder bei Behandlung von Benzilmonohydrazon mit Hydroxylamin (9).

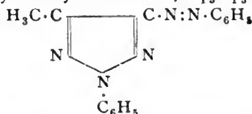
Perlmutterglänzende, weisse Blättchen, welche ohne Zersetzung destilliren und bei 122° (8), 120—121° (9) schmelzen.

v-Phenylamidomethylosotriazol, $C_9H_{10}N_4$,



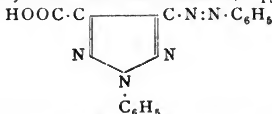
Aus dem Phenylhydrazon des Acetylamidrazons durch Erwärmen über seinen Schmelzpunkt oder beim Erhitzen mit Eisessig auf 180°. Farblose, feine, bei ca. 73° schmelzende Nadeln, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser sehr wenig löslich sind. Mit Wasserdampf flüchtig (11).

v-Phenylazophenylmethylosotriazol, $C_{15}H_{13}N_5$,



Bildet sich aus dem Phenylhydrazon des Formazylmethylketons beim Schmelzen, sowie durch Kochen der Eisessig-Lösung. Krystallisirt nach Zusatz von Wasser beim Erkalten in feinen, langen, goldgelben, seideglänzenden Prismen, welche bei 122° schmelzen. Leicht löslich in kochendem Alkohol, schwierig in kaltem; selbst in siedendem Wasser kaum löslich. Löslich in Ligroïn, Eisessig, Aether, Chloroform. Zeigt schwach basische Eigenschaften; wird aus der Lösung in concentrirten Mineralsäuren durch Wasser abgeschieden (10).

v-Phenylazophenylosotriazolcarbonsäure, $C_{15}H_{11}N_5O_2$,



Entsteht aus dem Hydrazon der Formazylglyoxalsäure durch Kochen mit Eisessig. Krystallisirt aus Alkohol und wasserhaltigem Eisessig in glänzenden, hellorangegelben Blättchen vom Schmp. 195—196°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Wasser und Ligroïn leicht löslich mit gelber Farbe (BAMBERGER und MÜLLER, Ber. 1894, pag. 147).

Bariumsalz. Gelbe, krystallinische Wärzchen.

Silbersalz, $C_{15}H_{10}AgN_5O_2$. Gelber, gelatinöser, beim Erwärmen krystallinisch werdender Niederschlag; unlöslich in Wasser; verpufft beim Erwärmen.

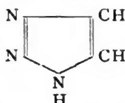
Bleisalz. Gelber, flockiger, in kaltem Wasser kaum, in heissem sehr schwer löslicher Niederschlag.

Kupfersalz. Graugrüne Flocken, welche beim Kochen krystallinisch werden.

Mercurisalz. Gelber, in kochendem Wasser löslicher Niederschlag.

Triazol II.*)

Triazol, $C_2H_3N_3$,

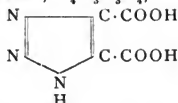


Destillirt als fast farbloses, hygroskopisches Oel beim Erhitzen der Triazoldicarbonsäure im Kohlensäurestrom. Siedep. bei ca. 208—209° unter 742 Millim. Barometerstand. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroïn (2).

Quecksilberverbindung, $C_2H_2N_3HgCl$. Fast unlösliches, schweres Pulver (2).

Benzoyltriazol, $C_2H_2N_3 \cdot CO \cdot C_6H_5$. Gewonnen durch Schütteln einer wässrigen Lösung des Triazols mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge. Krystallisirt aus Aether in langen, farblosen, in Chloroform äusserst leicht löslichen Prismen vom Schmp. 111 bis 111·5° (2).

Triazol-4·5-dicarbonsäure, $C_4H_3N_3O_4$,



Entsteht durch Oxydation von Azimidotoluol mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung neben geringen Mengen von Azimidobenzoësäure (1, 2).

Darstellung: Eine warme Lösung von 5 Grm. Azimidotoluol in 20 Grm. 9proc. Natronlauge wird langsam mit einer warmen concentrirten Kaliumpermanganatlösung versetzt. Nach vollendeter Oxydation wird vom Mangandioxyd abfiltrirt, das Filtrat durch Salpetersäure schwach sauer gemacht und eingeengt; schon in der Wärme scheidet sich die schwer lösliche Azimidobenzoësäure ab, während die Triazoldicarbonsäure in Lösung bleibt und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat in Form des Silbersalzes ausfällt. Dieses wird in feuchtem Zustand mit überschüssiger Salzsäure erwärmt und das Chlorsilber abfiltrirt.

*) 1) BLADIN, Ber. 1893, pag. 545. 2) BLADIN, Ber. 1893, pag. 2736.

Aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Eindampfen die Säure ab und kann durch Umkrystallisiren aus Wasser oder concentrirter Salzsäure gereinigt werden (1, 2).

Die Triazoldicarbonsäure krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in farblosen, glänzenden Blättchen, welche Salzsäure enthalten (dieselbe entweicht leicht bei 120°), aus Wasser in monosymmetrischen Krystallen mit 2 Mol. Krystallwasser. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Benzol und Ligroïn. Schmilzt bei 200° unter CO_2-Abspaltung. Mit Resorcin und Chlorzink zusammengeschmolzen entsteht ein Fluoresceïn.

Neutrale Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich (1).

Saures Kaliumsalz, $C_4H_2N_3O_4K + H_2O$. Entsteht auf Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung der Säure in Kalilauge. Farblose Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem (1).

Saures Natriumsalz, $C_4H_2N_3O_4Na + 2H_2O$, wird durch Salzsäure gefällt aus der Lösung der Säure in Natronlauge. Feine Nadeln, welche in kleine Prismen übergehen (1).

Neutrales Baryumsalz, $C_2HN_3(CO_2)_2Ba + H_2O$. Schweres krystallinisches, in Wasser unlösliches Pulver (2).

Silbersalz. Weisser voluminöser, auch in Salpetersäure schwer löslicher Niederschlag (1, 2).

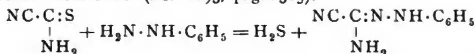
Kupfersalz. Hellblau; in Ammoniak und Mineralsäuren leicht löslich Verpufft beim Erhitzen (2).

Triazol III.*)

Triazole entstehen:

a) Aus Dicyanphenylhydrazin.

Für das Dicyanphenylhydrazin stellte BLADIN die Formel $\begin{matrix} NC\cdot C:NH \\ | \\ H_5C_6\cdot N\cdot NH_2 \end{matrix}$ auf (Ber. 1885, pag. 1544). Nach der von BAMBERGER ausgeführten Synthese dieser Verbindung aus Flaveanwasserstoff und Phenylhydrazin besitzt dieselbe eine andere Constitutionsformel (Ber. 1893, pag. 2385):



$$\begin{matrix} NC\cdot C:S \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + H_2N\cdot NH\cdot C_6H_5 = H_2S + \begin{matrix} NC\cdot C:N\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}$$

Für Körper, welche die Atomgruppirung $-C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown N\cdot NH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ enthalten, schlägt BAMBERGER den Namen Amidrazone vor, um die Analogie mit den Amidoximen $-C\begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown NOH \end{matrix}$ anzudeuten. Dicyanphenylhydrazin ist nach ihm »Cyanamidrazon«.

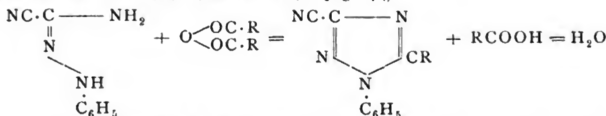
WIDMAN (Ber. 1893, pag. 2617) ertheilt dem Dicyanphenylhydrazin dieselbe Formel auf Grund von Versuchen und Betrachtungen anderer Art.

---

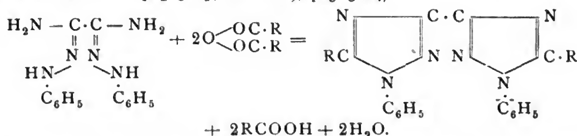
*) 1) BLADIN, Ber. 1892, pag. 741. 2) ANDREOCCI, Ber. 1892, pag. 225. 3) ANDREOCCI, Regia Università degli Studi di Roma. Instituto chimico. Ricerche eseguite nell' Anno Scolastico 1890—1891, pag. 384. 4) BLADIN, Ber. 1890, pag. 1810. 5) BLADIN, Ber. 1885, pag. 1544. 6) BLADIN, Ber. 1886, pag. 2598. 7) BAMBERGER und de GRUYTER, Ber. 1893, pag. 2385. 8) BLADIN, Ber. 1889, pag. 796. 9) ANDREOCCI, Ber. 1889, Ref. pag. 737. 10) BLADIN, Ber. 1892, pag. 174. 11) BLADIN, Ber. 1892, pag. 189. 12) BLADIN, Ber. 1889, pag. 1748. 13) BLADIN, Ber. 1892, pag. 174. 14) BLADIN, Ber. 1890, pag. 3785. 15) BLADIN u. HOLMQUIST, Oefversigt af Kongl. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar 1891, pag. 429. 16) BLADIN, Ber. 1888, pag. 3063. 17) BLADIN, Ber. 1889, pag. 3114. 18) WIDMAN, Ber. 1893, pag. 2612. 19) THIELE u. HEIDENREICH, Ber. 1893, pag. 2598. 20) BAMBERGER und de GRUYTER, Ber. 1893. pag. 2783. 21) BAMBERGER u. WITTER, Ber. 1893, pag. 2786. 22) BAMBERRER u. LORENZEN, Ber. 1892, pag. 3539. 23) PINNER, Ber. 1887, pag. 2358. 24) PINNER, Ber. 1888, pag. 1219. 25) SKINNER u. RUHEMANN, Ber. 1887, pag. 3372. 26) PROBST, Journ. pr. Chem., N. F. 45, pag. 416 u. Ber. 1892, Ref. pag. 509.

Selstverständlich erhalten die von BLADIN beschriebenen Triazole unter Zugrundelegung der von BAMBERGER und WIDMAN aufgestellten Dicyanphenylhydrazin-Formel andere Constitutionsformeln. In vorliegendem Artikel ist diese Aenderung durchgeführt.

1. Aus Dicyanphenylhydrazin durch Einwirkung von Fettsäureanhydriden (BLADIN, Ber. 1885, pag. 1544; Ber. 1892, pag. 174)

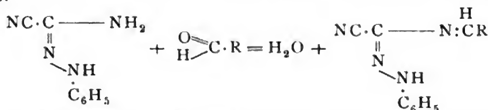


In gleicher Weise entstehen aus Cyanphenylhydrazin (Diamidrazon nach BAMBERGER, Ber. 1893, pag. 2389 u. 2981) und Säureanhydriden — Ditriazole (BLADIN, Ber. 1888, pag 3063; Ber. 1889, pag. 3114)

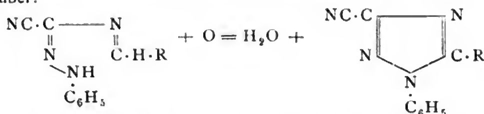


2. Aus Dicyanphenylhydrazin und Aldehyden, sowohl der Fettreihe als der aromatischen Reihe (BLADIN, Ber. 1889, pag. 796; Ber. 1892, pag. 183)

Die in erster Phase unter Wasseraustritt entstehenden Condensationsprodukte:

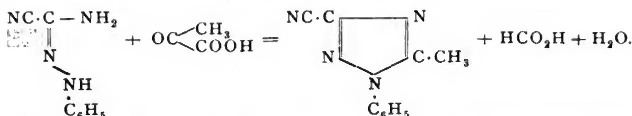


gehen durch Einwirkung von gelinden Oxydationsmitteln unter Ringschliessung in Triazol über:



Darstellung: Eine Auflösung von Dicyanphenylhydrazin in Alkohol (1 Thl. Dicyanphenylhydrazin und 3—4 Thl. Alkohol) wird mit der berechneten Menge Aldehyd versetzt und nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure aufgekocht. Die Reaction ist nach kurzer Zeit beendet. (Um zu prüfen, ob die Lösung noch unverändertes Dicyanphenylhydrazin enthält, versetzt man einige Tropfen derselben auf einem Uhrglase mit Kalilauge; ist unangegriffenes Dicyanphenylhydrazin vorhanden, so wird die Lösung violett gefärbt). Durch Verdunsten des Alkohols sind die Condensationsprodukte zu gewinnen. Zur Darstellung der Triazole ist es überflüssig, dieselben zu isoliren. Die Lösung wird nach vollendeter Reaction mit alkoholischem Eisenchlorid einige Zeit gekocht. Beim Verdampfen des Alkohols — gleichzeitig unter Zusatz von Wasser — scheiden sich die Triazole ab.

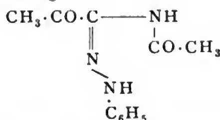
3. Aus Dicyanphenylhydrazin und Ketonsäuren (BLADIN, Ber. 1886, pag. 2599; Ber. 1892, pag. 189).



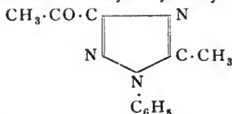
Derselbe Körper entsteht neben anderen Condensationsprodukten aus Dicyanphenylhydrazin und Acetessigester.

B. Aus Formazylverbindungen (BAMBERGER und DE GRUYTER, Ber. 1893, pag. 2387).

Formazylmethylketon, $CH_3COC\begin{smallmatrix}\diagup N:N\cdot C_6H_5\\ \diagdown N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$, wird durch Schwefelammonium übergeführt in Acetylamidrazon, $CH_3\cdot CO\cdot C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown N\cdot NH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. Das Acetylprodukt dieser Verbindung:



geht unter Austritt von Wasser in Phenylacetylmethyltriazol:



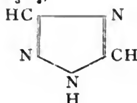
über.

Analog die Darstellung von Phenylbenzoylmethyltriazol: BAMBERGER und WITTER, Ber. 1893, pag. 2786.

C. Aus Triazolonen (Pyrrodiazolonen) durch Einwirkung von Schwefelphosphor (ANDREOCCI, Ber. 1892, pag. 225; Regia Università degli Studi di Roma. Instituto Chimico. Ricerche eseguite nell' Anno Scolastico 1890—1891, pag. 384).

D. 3-Methyl-5-amidotriazol entsteht aus Acetylamidoguanidinnitrat durch Behandeln mit Soda. (THIELE und HEIDENREICH, Ber. 1893, pag. 2598).

Triazol (Pyrrodiazol), $C_2H_3N_3$,



Entsteht:

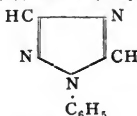
1. Durch Erhitzen der Triazol-3-carbonsäure über ihren Schmelzpunkt (1), auf 120° (2, 3).

2. Durch Oxydation von 1-Phenyltriazol mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung (3).

Das Triazol schmilzt zwischen 120—121°, destillirt bei 260° (2, 3); sublimirt in Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ohne zerfliesslich zu sein; giebt Verbindungen mit Kupfer, Quecksilber und Silber.

Chlorhydrat. Erhalten beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Triazols.

1-Phenyltriazol (1-Phenylpyrrodiazol), $C_8H_7N_3$,



Bildet sich bei 5—6stündigem Erwärmen von 1 Thl. 1-Phenyltriazolon mit 2 Thln. Phosphorpentasulfid auf 210—230° (2, 3); aus der 1-Phenyl-triazol-3-carbonsäure durch Destillation (2, 3, 4), durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf 1-Phenyl-3-oxytriazol (18).

Krystallisirt in langen, zarten Prismen; Schmp. 47°. Siedet unter 760 Millim. Druck bei 266°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln ausser Wasser; mit Wasserdämpfen flüchtig. Phenyltriazol ist eine Base.

Chlorhydrat, $C_8H_7N_3 \cdot HCl$. Krystallpulver, beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base erhalten; nach dem Verdunsten der wässrigen, salzsauren Lösung der letzteren über Schwefelsäure, hinterbleibt es in Prismen. Leicht löslich in Wasser; nicht zerfliesslich (3, 18).

Platindoppelsalz, $(C_8H_7N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallisirt aus Salzsäure in orangerothen Prismen. Beim Erwärmen auf 150—180° entweichen 2 Mol. Salzsäure und es entsteht das:

Platinosalz, $(C_8H_7N_3)_2PtCl_4$, ein gelbes Pulver, unlöslich in Wasser und kochender Salzsäure. Wird auch erhalten aus dem normalen Platinsalz, langsam durch Einwirkung von kaltem Wasser, schnell durch Einwirkung von kochendem Wasser (3, 18).

1-Phenyltriazolmethyljodid, $C_8H_7N_3 \cdot CH_3J$. Aus 1-Phenyltriazol und Jodmethyl beim Erwärmen auf 100° in geschlossenen Röhren (3). Krystallisirt schwer; leicht zersetzlich. Aus der wässrigen Lösung durch die entsprechenden Silbersalze:

Nitrat, $C_8H_7N_3 \cdot CH_3 \cdot NO_3$, Tafeln (3).

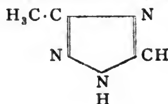
Sulfat, $(C_8H_7N_3 \cdot CH_3)_2SO_4$, Tafeln (3).

1-Phenyltriazolmethylchlorid, $C_8H_7N_3 \cdot CH_3Cl$. Leicht löslich in Wasser; Tafeln (3).

Platindoppelsalz, $(C_8H_7N_3 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas mehr in kochendem; krystallisirt daraus in Octaëdern wie Platinsalmiak (3).

1-Phenyltriazolmethylammoniumhydroxyd, $C_8H_7N_3 \cdot CH_3 \cdot OH$. Aus dem Sulfat durch die berechnete Menge Barythydrat in Freiheit gesetzt Nur in verdünnter, wässriger Lösung beständig; zieht begierig Kohlensäure an. Fällt Aluminiumhydrat und löst es im Ueberschuss wieder auf (3).

3-Methyltriazol (3-Methylpyrrodiazol), $C_3H_5N_3$,



Aus 1-Phenyl-3-methyltriazol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung (2, 3).

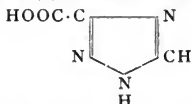
Darstellung: Eine auf 13° abgekühlte Auflösung von 5 Grm. 1-Phenyl-3-methyltriazol in einer Mischung von 50 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 250 Grm. Wasser wird mit einer Lösung von 50 Grm. Kaliumpermanganat in 800 Grm. Wasser versetzt. Die Oxydation verläuft bei gewöhnlicher Temperatur. Nach ca. 3 Tagen wird das Mangandioxyd abfiltrirt und zum sauren Filtrat Kaliumcarbonat bis zur alkalischen Reaction hinzugefügt. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure fällt auf Zusatz von Kupferacetat ein hellblauer Niederschlag, welcher durch Decantiren gewaschen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Aus dem Filtrat, in

welchem die Base an Schwefelsäure gebunden ist, wird letztere durch Barythydrat entfernt. Die wässrige Lösung des 3-Methyltriazols wird schliesslich auf dem Wasserbade verdampft; beim Erkalten erstarrt der Rückstand, welcher durch 2maliges Fractioniren gereinigt wird. Ausbeute 11 Grm. aus 85 Grm. 1-Phenyl-3-Methyltriazol (3).

Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol; löslich in Aether; sehr wenig in Ligroïn. Schmp. 94°. Siedet unter 760 Millim. Druck bei 265° unzersetzt. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung entsteht eine amorphe, voluminöse Silberverbindung (2, 3).

Platindoppelsalz. Krystallisirt in wasserlöslichen Prismen (2, 3).

Triazol-3-carbonsäure (Pyrrodiazol-3-carbonsäure), $C_3H_3N_3O_2$,



Aus 1-Amidophenyltriazol-3-carbonsäure oder 3-Methyltriazol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (1, 2, 3).

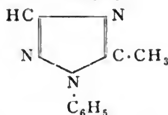
Darstellung. 1. Eine warme Lösung von 8 Grm. 1-Amidophenyltriazol-3-carbonsäure in 60 Grm. 50proc. Natronlauge wird portionenweise mit einer concentrirten wässrigen Auflösung von 40 Grm. Kaliumpermanganat versetzt. Nach 12stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das überschüssige Permanganat zerstört, vom Mangandioxyd abfiltrirt, das Filtrat eingeengt, und aus der erkalteten, mit Essigsäure angesäuerten Lösung die Oxalsäure durch Chlorcalcium gefällt. Das Filtrat scheidet auf Zusatz von Kupfersulfatlösung ein himmelblaues, amorphes Kupfersalz aus, welches nach dem Waschen mit Kalilauge gekocht wird. Nach dem Erkalten kann aus der filtrirten Lösung durch überschüssige Schwefelsäure die Triazol-3-carbonsäure als weisser, amorpher Niederschlag gefällt werden (1).

2. 1 Grm. 3-Methyltriazol in 100 Cbcm. Wasser wird mit einer Lösung von 3·8 Grm. Kaliumpermanganat in 100 Cbcm. Wasser 36 Stunden im Wasserbade erwärmt. Die vom Mangandioxyd abfiltrirte und unter vermindertem Druck concentrirte Lösung liefert nach Zusatz von Schwefelsäure ca. 1 Grm. Säure als weisses Pulver (3).

Weisses, amorphes Pulver, welches bei 137° unter stürmischer Gasentwicklung schmilzt, indem es glatt in Triazol übergeht [Bladin (1)].

Weisses, krystallinisches Pulver; fast unlöslich in Wasser, Aether, Alkohol. Wird durch Kochen mit Wasser zerlegt in CO_2 und Triazol, welches sich im Wasser auflöst. Verliert trocken erhitzt schon gegen 80° Kohlensäure; verwandelt sich bei 120° vollkommen in Triazol [Andreocci (2, 3)].

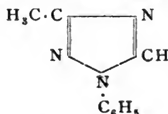
1-Phenyl-5-methyltriazol, $C_9H_9N_3$,



Aus 1-Phenyl-5-methyltriazol-3-carbonsäure beim Erhitzen auf 180° (5, 6, 7) cf. d. Handwörterbuch V, pag. 239, oder aus dem Silbersalz dieser Säure (7).

Oel, welches bei — 15° nicht erstarrt [Bladin (5, 6)]. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen, welche bei 191° schmelzen. Leicht löslich in verdünnten Säuren, wird die Base durch Alkalien ölig abgeschieden [Bamberger (7)].

1-Phenyl-3-methyltriazol (1-Phenyl-3-methylpyrrodiazol), $C_9H_9N_3$,



Entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf 1-Phenyl-3-methyltriazolon (2, 3).

Darstellung: 1 Thl. Triazolon, innig gemischt mit 2 Thln. Phosphorpentasulfid, werden ca. 4 Stunden auf 210—230° erhitzt. Die entstandene glasige Masse wird nach dem Erkalten mit einer kochenden Lösung von Kaliumcarbonat behandelt. Es entsteht ein braunes, trübes Liquidum, aus welchem das Reactionsprodukt mit Aether ausgezogen wird. Nach dem Abdestilliren des letzteren hinterbleibt ein hellgelb gefärbtes Oel, welches beim Erkalten erstarrt. Das Produkt wird fractionirt destillirt, wobei das bei 274° Uebergehende gesondert aufgefangen wird. In kochendem Wasser gelöst und mit Thierkohle gekocht, krystallisirt die Verbindung beim Erkalten aus (3).

Krystallisirt in langen, farblosen Prismen, Schmp. 86·5—87°. Siedet unverändert bei 274°. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, ziemlich löslich in Wasser, besonders in heissem.

Mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydirt liefert es 1-Phenyltriazol-3-carbonsäure, in saurer Lösung 3-Methyltriazol (3).

Chlorhydrat, $C_9H_9N_3 \cdot HCl$. Entsteht beim Verdampfen der salzsauren Lösung der Base oder durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung derselben. Krystallisirt in dicken Tafeln, welche sehr leicht löslich in Wasser sind; ziemlich beständig; dissociirt nicht bei Einwirkung von kochendem Wasser (3).

Platindoppelsalz, $(C_9H_9N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + aq$. Dicke, orangerothe Prismen. Bei 100° geht das Krystallwasser fort; bei 150—205° entweichen 4 Mol. HCl unter Bildung von $(C_9H_8N_3)_2PtCl_2$. Hellgelbe Masse, welche vollkommen unlöslich in Wasser und kochender Salzsäure ist (3).

Platinosalz, $(C_9H_9N_3)_2PtCl_4$. Scheidet sich bei mehrstündigem Kochen des normalen Platindoppelsalzes mit vielem Wasser als gelbes, unlösliches Pulver ab (3).

1-Phenyl-3-methyltriazolmethyljodid, $C_9H_9N_3 \cdot CH_3J$. Aus 1-Phenyl-3-methyltriazol und Jodmethyl bei einstündigem Erwärmen auf 100° in geschlossenem Rohr.

Krystallisirt aus Wasser in grossen, durchsichtigen, farblosen Tafeln. Schmilzt bei 185 bis 186° unter geringer Zersetzung.

Ob die CH_3J-Gruppe dem Imid benachbart steht oder nicht, ist unentschieden (3).

Nitrat, $C_9H_9N_3 \cdot CH_3NO_3$. Aus dem Jodid und Silbernitrat. Grosse Tafeln; leicht löslich in Wasser (3).

Sulfat, $(C_9H_9N_3 \cdot CH_3)_2SO_4$. Durch Einwirkung von Silbersulfat auf das entsprechende Jodid. Tafeln (3).

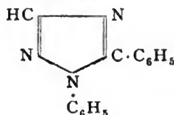
1-Phenyl-3-methyltriazolmethylchlorid, $C_9H_9N_3 \cdot CH_3Cl$. Aus dem Jodid und frisch gefälltem Chlorsilber in der Hitze.

Dicke, in Wasser leicht lösliche Tafeln (3).

Platindoppelsalz, $(C_9H_9N_3 \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$. Krystallisirt aus Wasser in Octaëdern ohne Krystallwasser (3).

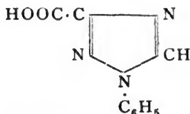
1-Phenyl-3-methyltriazolmethylammoniumhydroxyd, $C_9H_9N_3 \cdot CH_3 \cdot OH$. Aus dem Methylammoniumsulfat durch die entsprechende Menge Barythydrat erhalten. Das Filtrat kann im Vacuum concentrirt werden. Die wässrige Lösung absorbirt CO_2, fällt Aluminiumhydrat und löst dasselbe im Ueberschuss, fällt Kupfer ohne es wieder aufzulösen (3).

1·5-Diphenyltriazol, $C_{14}H_{11}N_3$,



Aus der 1·5-Diphenyltriazol-3-carbonsäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Kohlensäureentwicklung. Oel; nicht rein erhalten. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwerer in Aether, unlöslich in Wasser. Sehr schwache Base (8).

1-Phenyltriazol-3-carbonsäure (1-Phenylpyrrodiazol-3-carbonsäure), $C_9H_7N_3O_2$,



Entsteht aus 1-Phenyltriazol-3·5-dicarbonsäure, welche schon beim Erwärmen in wässriger Lösung leicht 1 Mol. Kohlensäure abgiebt (4); aus Phenylcyantriazol durch Verseifen (14); durch Oxydation des 1-Phenyl-3-methyltriazols mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (2, 3); durch Oxydation von 1-Phenyl-3-acetyl-5-methyltriazol mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Kalihydrat (7).

Krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln, welche bei 183—184°, 185° (7) unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser und Aether; ziemlich löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig, äusserst schwer in Benzol.

Eine starke Säure, welche auch basische Eigenschaften zeigt, indem sie mit concentrirten Mineralsäuren krystallinische Salze liefert (4, 8, 7, 3, 2).

Chlorhydrat, $C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot COOH \cdot HCl$. Krystallisirt nach dem Auflösen der Säure in siedender Salzsäure beim Erkalten in kleinen Blättchen aus. Wird durch Wasser zerlegt (4).

Alkalisalze äusserst leicht löslich (4).

Silbersalz, $C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot CO_2Ag + 1\frac{1}{2} H_2O$. Fällt auf Zusatz von Silbernitratlösung zu einer neutralen Lösung des Ammoniak- oder Bariumsalzes als weisser, amorpher Niederschlag, welcher in feine Nädelchen übergeht (4, 3).

Kupfersalz, $(C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot CO_2)_2Cu$. Hellblauer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag; auf Zusatz eines löslichen Kupfersalzes zu einer siedenden Lösung des Ammoniaksalzes oder der freien Säure (4).

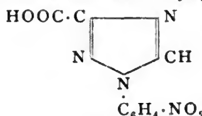
Methylester, $C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot CO_2CH_3$. Aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 116·5—117°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (4, 2, 3, 7).

Aethylester, $C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot CO_2C_2H_5$. Aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl. Farblose, bei 72° schmelzende Prismen; leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, fast unlöslich in Ligroïn (4).

1-Phenyltriazol-3-carbonamid, $C_6H_5 \cdot C_2N_3H \cdot CONH_2 + \frac{1}{2} H_2O$. Aus dem Methylester der Säure und wässrigem Ammoniak (3); aus dem Aethylester und alkoholischem Ammoniak (4).

Nadeln vom Schmp. 194°. Leicht löslich in Alkohol, namentlich in der Wärme; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem (4, 2, 3). Das Krystallwasser entweicht bei 110° (4).

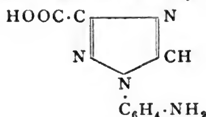
1-Nitrophenyltriazol-3-carbonsäure, $C_9H_6N_4O_4$,



10 Grm. 1-Phenyltriazol-3-carbonsäure werden 8—10 Minuten mit einem Gemisch von 100 Grm. rauchender Salpetersäure und 50 Grm. concentrirter Schwefelsäure gekocht. Die Lösung wird in Eiswasser gegossen, wobei sich die Nitrosäure in gelblichen Flocken ausscheidet.

Aus Eisessig krystallisirt die Säure in farblosen, glänzenden Blättchen mit 1½ Mol. Essigsäure, die bei 100° leicht entweichen. Schmp. 202° (1).

1-Amidophenyltriazol-3-carbonsäure, $C_9H_8N_4O_2$,



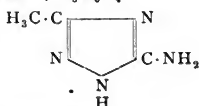
Aus der 1-Nitrophenyltriazol-3-carbonsäure durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Darstellung: 11½ Grm. Nitrosäure werden in eine warme Lösung von 40 Grm. Zinnchlorür in 60 Grm. rauchender Salzsäure eingetragen. Nach beendeter Reaction fällt auf Zusatz von Wasser die Amidosäure als weisser Niederschlag aus, welcher nach dem Auswaschen in Ammoniak gelöst wird. Nachdem vom Zinnhydroxyd abfiltrirt ist, wird die Verbindung durch Essigsäure abgeschieden. Ausbeute 8 Grm. (1).

Weisses Krystallpulver. Schmp. 212°.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht 3-Triazolcarbonsäure (1).

3-Methyl-5-amidotriazol, $C_3H_6N_4$,



Entsteht aus Acetylamidoguanidinnitrat durch Behandeln mit Soda.

Darstellung: Acetylamidoguanidinnitrat (2 Mol.), welches in wenig Wasser gelöst ist, wird mit Soda (1 Mol.) möglichst zur Trockne verdampft; der Rückstand wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, welcher das Triazol und etwas Natriumnitrat aufnimmt. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird das Amidomethyltriazol durch kochenden Essigester (am besten im SOXHLET'schen Extractionsapparat) ausgezogen (19).

Krystallisirt aus kochendem Essigester in kleinen, weissen Nadeln, welche in Wasser und Alkohol, sehr leicht in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich sind und bei 148° unzersetzt schmelzen (19).

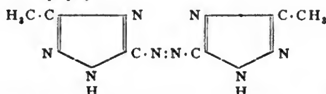
Bildet mit Säuren und Basen Salze.

Silbersalz, $C_3H_5N_4Ag$. Wird aus der Lösung des Amidomethyltriazols durch Silbernitrat als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ammoniak, leicht in Salpetersäure; zersetzt sich beim Erhitzen ohne Verpuffung (19).

Nitrat, $C_3H_6N_4 \cdot HNO_3$. Fällt als weisser, pulvriger Niederschlag auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure zur Essigesterlösung des Amidomethyltriazols. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schmp. 171° (19).

Pikrat, $C_3H_6N_4 \cdot C_6H_3N_3O_7$. Gelbe Nadeln, welche bei 225° unter Zersetzung schmelzen (19).

Azomethyltriazol, $C_6H_8N_8$,



Bildet sich aus Amidomethyltriazol durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (19).

Darstellung: In eine heisse, wässrige Lösung von 1 Mol. Amidomethyltriazol und 4 Mol. Aetznatron wird gepulvertes Kaliumpermanganat eingetragen bis zur bleibenden Grünfärbung. Nach Entfernung des Permanganatüberschusses kann aus dem intensiv gelb gefärbten Filtrat die Azoverbindung durch Salzsäure abgeschieden werden. Zur Reinigung wird die nochmals in Aetzkali gelöste Substanz durch Kohlensäure ausgefällt (19).

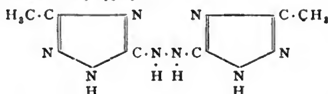
Schwefelgelbes Pulver, welches sich bei hoher Temperatur zersetzt ohne zu schmelzen; unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln; leicht löslich in Aetzalkalien, schwierig in Ammoniak und Alkalicarbonaten mit gelber Farbe. Wird von concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure aufgenommen, aber schon durch Wasser wieder gefällt (19).

Silbersalz. Fällt als orangerother, voluminöser Niederschlag auf Zusatz von ammoniakalischer Silbernitratlösung zu einer ammoniakalischen Lösung des Azomethyltriazols; unlöslich in Salpetersäure (19).

Kupfersalz. Entsteht als dunkelgrüner, voluminöser Niederschlag, wenn die alkalische Lösung des Azokörpers nach Zusatz von Kupferacetat mit Essigsäure angesäuert wird (19).

Barytsalz. Krystallisirt nach dem Kochen der Azoverbindung mit kaltgesättigtem Barytwasser beim Erkalten in gelben Nadeln aus (19).

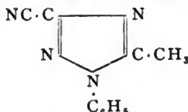
Hydrazomethyltriazol, $C_6H_{10}N_8$,



Azomethyltriazol löst sich in einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür beim Erwärmen auf, indem es zu Hydrazomethyltriazol reducirt wird. Nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff scheidet sich beim Eindampfen das

Chlorhydrat, $C_6H_{10}N_8 \cdot 2HCl$, in sechseckigen Säulen aus, welche leicht in Wasser, schwerer in concentrirter Salzsäure löslich sind; unlöslich in Alkohol und Aether. Schmilzt gegen 250° unter Zersetzung. In Lösung, schneller durch Eisenchlorid oder alkalische Silberlösung findet Oxydation zur Azoverbindung statt, Bei Gegenwart von Salzsäure ist die Verbindung beständiger (19).

1-Phenyl-5-methyl-3-cyantriazol, $C_{10}H_8N_4$,

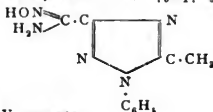


Entsteht aus Dicyanphenzlhydrazin und Essigsäureanhydrid oder Brenztraubensäure (5, 6), cf. dies. Handwörterbuch, Bd. V, pag. 238.

Aethylidendicyanphenylhydrazin (aus Dicyanphenylhydrazin und Acetaldehyd oder Paraldehyd) wird durch Oxydation mit Silbernitrat oder Eisenchlorid in alkoholischer Lösung leicht in Phenylmethylcyantriazol übergeführt (10); letzteres entsteht ferner neben anderen Verbindungen bei Einwirkung von Acetessigester auf Dicyanphenylhydrazin (11). Schmp. 108—109°.

Eigenschaften, cf. dies. Handwörterbuch, Bd. V, pag. 238.

1-Phenyl-5-methyl-triazenylamidoxim, $C_{10}H_{11}N_5O$,

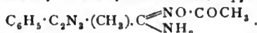


cf. dies. Handwörterbuch, Bd. V, pag. 239.

Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}N_5O \cdot HCl$. Bildet sich beim Auflösen des Amidoxims in Salzsäure. Löst sich unzersetzt in Wasser auf (12).

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{11}N_5O \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelbe, krystallinische, in Salzsäure ziemlich leicht lösliche Masse; schmilzt bei 200—201° unter starker Gasentwicklung (12).

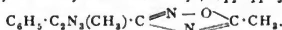
Acetyl-1-phenyl-5-methyltriazenylamidoxim, $C_{12}H_{13}N_5O_2$,



Das Amidoxim wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gelinde erwärmt; die auf Zusatz von Wasser ausfallende Acetylverbindung wird aus Benzol umkrystallisirt.

Krystallisirt daraus sowie aus Alkohol in platten Nädelchen, welche unzersetzt bei 148° schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser und Aether. Beim Kochen mit Alkali wird die Acetylgruppe abgespalten. — Die Verbindung hat basische Eigenschaften; löslich in Säuren (12).

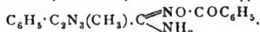
1-Phenyl-5-methyltriazenylazoximäthenyl, $C_{12}H_{11}N_5O$,



Bildet sich aus dem 1-Phenyl-5-methyltriazenylamidoxim durch Kochen mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid; wird die Lösung in kaltes Wasser gegossen, so scheidet sich ein Oel aus, welches auf Zusatz von Soda zu einer weissen Masse erstarrt.

Krystallisirt aus Aether in weissen, platten Nadeln, welche bei 105·5° schmelzen. Sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer löslich in Wasser. — Zeigt basische Eigenschaften; löst sich leicht in Salzsäure und Salpetersäure, schwerer in Schwefelsäure (12).

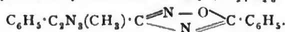
Benzoyl-1-phenyl-5-methyltriazenylamidoxim, $C_{17}H_{15}N_5O_2$,



Aus 1-Phenyl-5-methyltriazenylamidoxim und Benzoylchlorid bei gelindem Erwärmen.

Krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Tafeln, welche bei 183—183·5° schmelzen und dabei in das Azoxim übergehen. Unlöslich in Wasser. Base, welche ein schwer lösliches Chlorhydrat liefert (12).

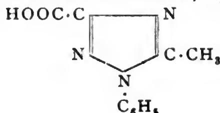
1-Phenyl-5-methyltriazenylazoximbenzenyl, $C_{17}H_{13}N_5O$,



Entsteht aus Benzoyl-1-phenyl-5-methyltriazenylamidoxim durch Erhitzen über den Schmelzpunkt.

Farblose Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 166—167°. Unlöslich in Wasser. Aeusserst schwache Base (12).

1-Phenyl-5-methyltriazol-3-carbonsäure, $C_{10}H_9N_3O_2$,



Entsteht aus 1-Phenyl 5-methyl-3-cyantriazol durch Einwirkung von alkoholischem Kali (5, 6), cf. d. Handwörterbuch Bd. V, pag. 238; sowie durch Oxydation des 1-Phenyl-3-acetyl-5-methyltriazols (aus Acetylamidrazon und Essigsäureanhydrid) (cf. pag. 312) mit Kaliumpermanganat (7). Schmp. 177—177·5° (7).

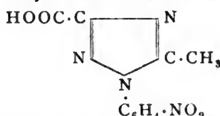
Liefert beim Erwärmen unter Kohlensäureabspaltung 1-Phenyl-5-methyltriazol (7, 5. 6).

Salze, cf. Bd. V, pag. 238 und (7).

Methylester, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CH_3)CO_2CH_3$. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 101—105·5° schmelzenden Nadeln. Ziemlich löslich in Aether, schwer löslich in Wasser (13).

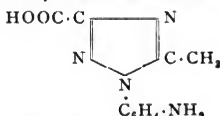
1-Phenyl-5-methyltriazolthioamid, $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_2N_3 \cdot CSNH_2$. Erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine warme, mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des 1-Phenyl-5-methyl-3-cyantriazols. Krystallisirt aus Alkohol in schwefelgelben, prismatischen, bei 182° schmelzenden Krystallen. Unlöslich in Wasser (13).

1-Nitrophenyl-5-methyltriazol-3-carbonsäure, $C_{10}H_8N_4O_4 + H_2O$,



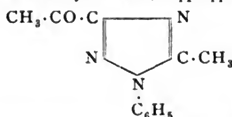
Aus der 1-Phenyl-5-methyltriazol-3-carbonsäure durch Einwirkung rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. Krystallisirt aus Eisessig in Prismen, welche bei 184·5—185° unter Gasentwicklung schmelzen (1, 7).

1-Amidophenyl-5-methyltriazol-3-carbonsäure, $C_{10}H_{10}N_4O_2 + H_2O$,



Durch Reduction der 1-Nitrophenyl-5-methyltriazol-3-carbonsäure mittelst Zinnchlorür und rauchender Salzsäure erhalten. Aus ammoniakalischer Lösung durch Essigsäure gefällt, bildet sie glänzende Krystalle, welche bei 196—196·5° unter Zersetzung schmelzen (1).

1-Phenyl-3-acetyl-5-methyltriazol, $C_{11}H_{11}N_3O$,



Entsteht aus acetylirtem Acetylamidrazon schon bei Einwirkung verdünnter Essigsäure oder direkt aus Acetylamidrazon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (20, 22, 7).

Glasglänzende, bei 88—89° schmelzende Nadeln, welche leicht in Eisessig, Chloroform, Aether und heissem Wasser löslich sind, schwerer in kaltem Wasser und kochendem Ligroïn. Wird von Säuren leicht aufgenommen und durch Alkalien wieder in Nadeln gefällt. Liefert durch Oxydation mit Kaliumperman-

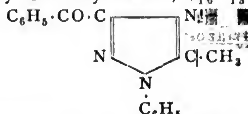
ganat und Soda 1-Phenyl-5-methyltriazol-3-carbonsäure, mit Permanganat und Kalihydrat 1-Phenyltriazol-3-carbonsäure.

Natriumbisulfitverbindung. Farblose, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether unlösliche Krystalle (20).

Oxim. Weisse Nadeln oder grosse Tafeln (aus absolutem Alkohol) vom Schmp. 211 bis 212°. In verdünnten Säuren gelöst wird es durch Ammoniak wieder abgeschieden (20).

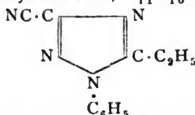
Hydrazon. Krystallisirt mit 1 Mol. Essigsäure in glänzenden, bei 128° schmelzenden Nadeln, welche an der Luft langsam, schneller bei 60—70° ölig werden unter Verlust von Essigsäure. Aus Alkohol oder Benzol umzukrystallisiren (20.)

1-Phenyl-3-benzoyl-5-methyltriazol, $C_{16}H_{13}N_3O$,



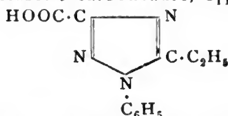
Bildet sich leicht aus acetylirtem Benzoylamidrazon oder direkt aus Benzoylamidrazon bei längerem Frwärmen mit Essigsäureanhydrid. Farblose, seideglänzende, bei 55·5° schmelzende Nadeln; leicht löslich in Eisessig, Aether, Benzol und Toluol, schwer in Wasser und Ligroïn (21).

1-Phenyl-5-äthyl-3-cyantriazol, $C_{11}H_{10}N_4$,



Aus Dicyanphenylhydrazin beim Erhitzen mit Propionsäureanhydrid (5, 6) cf. dies. Handwörterbuch Bd. V, pag. 238.

1-Phenyl-5-äthyltriazol-3-carbonsäure, $C_{11}H_{11}N_3O_2$,



Gewonnen aus dem entsprechenden Nitril durch Kochen mit alkoholischem Kali, so lange Ammoniakentwicklung bemerkbar ist (13).

Krystallisirt aus Benzol in kleinen, farblosen Krystallen, welche bei 144 bis 145° schmelzen. Aus Alkohol oder Wasser krystallisirt, schmilzt die Verbindung bei 122—123° — wohl in Folge eines Gehaltes an Krystallwasser (13). Zeigt schwach basische Eigenschaften.

Chlorhydrat, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(C_2H_5) \cdot CO_2H \cdot HCl$. Krystallisirt nach dem Auflösen in kochender Salzsäure beim Erkalten in kleinen, farblosen Blättchen aus. Wird durch Wasser zersetzt (13).

Alkalisalze. In Wasser sehr leicht löslich (13).

Silbersalz. Weisser, mikrokrystallinischer Niederschlag.

Kupfersalz, $[C_6H_5 \cdot C_2N_3(C_2H_5) \cdot CO_2]_2Cu + 3\frac{1}{2}H_2O$. Krystallisirt nach Zusatz von Kupfersulfatlösung zu einer verdünnten, warmen Lösung des Ammoniaksalzes beim Erkalten in glänzenden, blaugrünen Blättchen aus (13).

Methylester, $C_6H_5 \cdot C_2N_3 \cdot (C_2H_5)CO_2CH_3$. Aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl. Farbloses, langsam erstarrendes Oel (13).

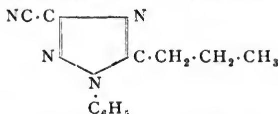
Aethylester, $C_6H_5 \cdot C_2N_3 \cdot (C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$. Aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl. Farbloses Oel (13).

1-Phenyl-5-äthyltriazol-3-carbonamid, $C_6H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2N_3 \cdot CONH_2$. Entsteht durch Erwärmen von 1-Phenyl-5-äthyl-3-cyantriazol mit 3proc. Wasserstoffsuperoxyd in alkoholischer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge. Aus der durch Salzsäure neutralisirten Lösung krystallisirt die Verbindung beim Eindampfen aus (13).

Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 152—152·5° schmelzenden Prismen. Schwer löslich in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Durch Kochen mit alkoholischem Kali Umwandlung in 1-Phenyl-5-äthyltriazol-3-carbonsäure (13).

1-Phenyl-5-äthyltriazolthioamid, $C_6H_5 \cdot C_2H_5 \cdot C_2N_3 \cdot CS \cdot NH_2$. Aus dem entsprechenden Nitril durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit wenig Ammoniak versetzte alkoholische Lösung desselben. Harte, schwefelgelbe, prismatische Krystalle (aus Alkohol), welche unzersetzt bei 149·5—150° schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Benzol (13).

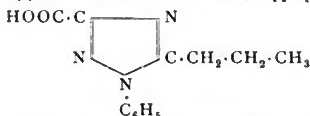
1-Phenyl-5-propyl-3-cyantriazol, $C_{12}H_{12}N_4$,



Aus Dicyanphenylhydrazin und Buttersäureanhydrid (13).

Nicht erstarrendes Oel. Geht beim Erwärmen mit alkoholischem Kali über in:

1-Phenyl-5-propyltriazol-3-carbonsäure, $C_{12}H_{13}N_3O_2$,



Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, fast kubischen Krystallen, aus Benzol in kleinen Prismen, welche bei 160·5—161° unter Zersetzung schmelzen (13).

Chlorhydrat, $C_6H_5 \cdot C_2N_3 \cdot (C_3H_7) \cdot CO_2H \cdot HCl$. Leicht zersetzlich (13).

Alkalisalze. Sehr leicht löslich.

Silbersalz. Weisser, voluminöser Niederschlag.

Kupfersalz, $[C_6H_5 \cdot C_2N_3 \cdot (C_3H_7)CO_2]_2Cu + \frac{1}{2}H_2O$. Scheidet sich auf Zusatz von Kupfersulfatlösung zu einer ziemlich concentrirten warmen Lösung des Ammoniaksalzes in hellblauen, mikroskopischen Nädelchen aus (13).

Methyl- und Aethylester. Farblose Oele (13).

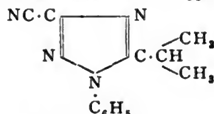
1-Phenyl-5-propyltriazol-3-carbonamid, $C_6H_5 \cdot C_3H_7 \cdot C_2N_3 \cdot CO \cdot NH_2$. Aus den Säureestern und Ammoniak in einer alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (13).

Krystallisirt aus Benzol in farblosen Prismen; Schmp. 122—122·5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, ziemlich löslich in Wasser.

1-Phenyl-5-propyltriazolthioamid, $C_6H_5 \cdot C_3H_7 \cdot C_2N_3 \cdot CS \cdot NH_2$. In ähnlicher Weise dargestellt wie das 1-Phenyl-5-äthyltriazolthioamid.

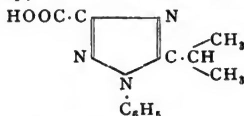
Glänzende, gelbe Prismen (aus Benzol), welche bei 130—130·5° schmelzen (13).

1-Phenyl-5-isopropyl-3-cyantriazol, $C_{12}H_{12}N_4$.



Aus Dicyanphenylhydrazin und Isobuttersäureanhydrid. Oel (13). Durch alkoholisches Kali entsteht:

1-Phenyl-5-isopropyltriazol-3-carbonsäure, $C_{12}H_{13}N_3O_2$.



Krystallisirt aus Benzol in kleinen, farblosen Prismen, welche Krystallbenzol erhalten; dasselbe entweicht bei 100° oder allmählich bei gewöhnlicher Temperatur. Schmilzt bei 135° unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Wasser (13).

Chlorhydrat, $C_6H_5 \cdot C_2N_3 \cdot (C_3H_7)CO_2H \cdot HCl$. Wird durch Wasser zersetzt (13).

Alkalisalze. In Wasser leicht löslich (13).

Silbersalz. Farblose, mikroskopische Täfelchen (13).

Kupfersalz, $[C_6H_5 \cdot C_2N_3 \cdot (C_3H_7)CO_2]_2Cu + 2\frac{1}{2}H_2O$. Aus dem Ammoniaksalz und Kupfersulfat. Himmelblaue, in Wasser schwer lösliche Nadeln (13).

Methylester, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(C_3H_7) \cdot CO_2CH_3$. Aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl. Krystallisirt aus Benzol nach Zusatz von Ligroïn bis zum Eintritt einer schwachen Trübung, in farblosen, zu Drusen vereinigten Krystallen, welche bei 75—76° schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn (13).

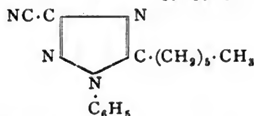
Aethylester, $C_6H_5 \cdot C_2N_3 \cdot (C_3H_7)CO_2 \cdot C_2H_5$. Farbloses Oel (13).

1-Phenyl-5-isopropyltriazol-3-carbonamid, $C_6H_5 \cdot C_3H_7 \cdot C_2N_3 \cdot CO \cdot NH_2$. Entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf die alkoholische Lösung des Aethylesters.

Farblose Nädelchen vom Schmp. 127·5—128°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (13).

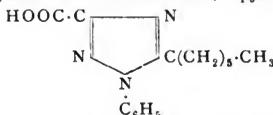
1-Phenyl-5-isopropyltriazolthioamid, $C_6H_5 \cdot C_3H_7 \cdot C_2N_3 \cdot CS \cdot NH_2$. Dargestellt wie das 1-Phenyl-5-äthyltriazolthioamid. Schwefelgelbe Nadeln oder Prismen, welche bei 147—148° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol (13).

1-Phenyl-5-hexyl-3-cyantriazol, $C_{15}H_{18}N_4$,



Aus dem durch Vereinigung von Dicyanphenylhydrazin und Oenanthol entstehenden Condensationsprodukt bei Einwirkung von Eisenchlorid (cf. pag. 312) (10). Nicht erstarrendes Oel. Durch Kochen mit alkoholischem Kali Umwandlung in:

1-Phenyl-5-hexyltriazol-3-carbonsäure, $C_{15}H_{19}N_3O_2$,



Krystallisirt aus Wasser in silberglänzenden Blättern, welche bei 126° unter Gasentwicklung schmelzen. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton; schwer löslich in Ligroïn und Wasser (10).

Chlorhydrat, $C_6H_5 \cdot C_2N_3 \cdot (C_6H_{13}) \cdot CO_2H \cdot HCl$. Krystallisirt nach dem Auflösen der Säure in warmer Salzsäure beim Erkalten in farblosen Nadeln aus. Wird von Wasser zersetzt (10).

Alkalisalze. In Wasser leicht löslich (10).

Silbersalz. Weisser, fast unlöslicher Niederschlag.

Kupfersalz, $[C_6H_5 \cdot C_2N_3 \cdot (C_6H_{13})CO_2]_2Cu + H_2O$. Fällt auf Zusatz von Kupfersulfat zu einer siedenden Lösung des Ammoniaksalzes als hellblauer, mikrokrystallinischer Niederschlag (10).

Methyl- und Aethylester sind farblose Oele (10).

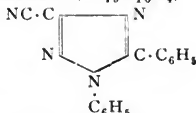
1-Phenyl-5-hexyltriazol-3-carbonamid, $C_6H_5 \cdot C_2N_3 \cdot (C_6H_{13})CONH_2$. Entsteht aus dem Aethylester bei Einwirkung von Ammoniak (10).

Krystallisirt aus Benzol in weissen, glänzenden Blättchen, welche Krystallbenzol enthalten. Schmp. 82—82·5°. Leicht löslich in Alkohol.

1-Phenyl-5-hexyltriazolthioamid, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(C_6H_{13})CS \cdot NH_2$. Dargestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakhaltige, alkoholische Lösung des Nitrils.

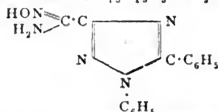
Schwefelgelbe, bei 76—77° schmelzende Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol (10).

1·5-Diphenyl-3-cyantriazol, $C_{15}H_{10}N_4$,



Aus Benzylidendicyanphenylhydrazin durch Oxydation mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung (8). Kleine, weisse Nadeln vom Schmp. 156—156·5°. Leicht löslich in Benzol, Aether und Alkohol, schwer in Ligroïn, unlöslich in Wasser.

1·5-Diphenyltriazenylamidoxim, $C_{15}H_{13}N_5O + \frac{1}{2}H_2O$,



Eine heisse, alkoholische Lösung des 1-5-Diphenyl-3-cyantriazols wird mit der erforderlichen Menge Hydroxylamin (aus dem Chlorhydrat und Sodalösung) versetzt. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt das Amidoxim in Krystallen.

Farblose Prismen (aus Alkohol), lange Nadeln (aus Wasser), welche bei 213·5—214° unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Salzsäure, schwerer in Kalilauge (12).

Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}N_5O \cdot HCl$. Farblose Krystalle (12).

Platindoppelsalz. Leicht löslich und unbeständig (12).

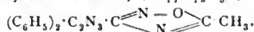
Acetyl-1·5-diphenyltriazenylamidoxim, $C_{17}H_{15}N_5O_2$,



Aus dem Amidoxim und Essigsäureanhydrid bei gelindem Erwärmen. Die Mischung wird in Wasser gegossen, wobei sich die Verbindung als ein bald erstarrendes Oel abscheidet (12).

Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, platten Nadeln, welche bei 176—177° unter Zersetzung (Umwandlung in das Azoxim) schmelzen. Base.

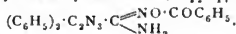
1·5-Diphenyltriazenylazoximäthenyl, $C_{17}H_{13}N_5O$,



Aus dem Amidoxim, wenn dasselbe 5 Minuten mit überschüssigem Essigsäureanhydrid stark gekocht wird. In Wasser gegossen, scheidet sich ein farbloses Oel aus, welches schnell erstarrt (12).

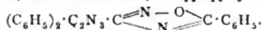
Farblose Prismen (aus Alkohol), welche unzersetzt bei 152—153° schmelzen. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

Benzoyl-1·5-diphenyltriazenylamidoxim, $C_{22}H_{17}N_5O_2$,



Ein Gemisch von 1·5-Diphenyltriazenylamidoxim und Benzoylchlorid wird nach gelindem Erwärmen mit verdünnter Kalilauge versetzt, wobei das Oel zu einer weissen Masse erstarrt, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine, bei 179—179·5° schmelzende Nadeln darstellt. Beim Schmelzen Umwandlung in das Azoxim. Unlöslich in Wasser (12).

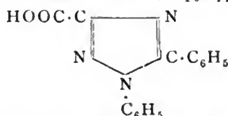
1·5-Diphenyltriazenylazoximbenzenyl, $C_{22}H_{15}N_5O$,



Entsteht aus dem Amidoxim beim Kochen mit überschüssigem Benzoylchlorid (12).

Kleine, weisse Nadeln, welche unzersetzt bei 205·5—206° schmelzen; unlöslich in Wasser.

1·5-Diphenyltriazol-3-carbonsäure, $C_{15}H_{11}N_3O_2$,



Aus 1·5-Diphenyl-3-cyantriazol durch Kochen mit alkoholischem Kali; entsteht auch direkt durch Einwirkung des letzteren auf Benzylidendicyanphenylhydrazin (8).

Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krystallen, welche 1 Mol. Krystallalkohol enthalten; ziemlich löslich in Aether, fast unlöslich in Wasser. Schmilzt unter Zersetzung zwischen 172—182°.

Alkalisalze in Wasser sehr leicht löslich (8).

Calcium- und Bariumsalz weisse, amorphe, mässig schwer lösliche Niederschläge (8).

Silbersalz, $(C_6H_5)_2 \cdot C_2N_3 \cdot CO_2Ag$. Weisser, amorpher Niederschlag, auf Zusatz von Silbernitrat zu einer neutralen Lösung des Ammoniaksalzes (8).

Kupfersalz, $[(C_6H_5)_2 \cdot C_2N_3 \cdot CO_2]_2Cu$. Fällt als blaugrüner, amorpher Niederschlag auf Zusatz von Kupfersulfat zur Lösung des Ammoniaksalzes (8).

Methylester, $(C_6H_5)_2 \cdot C_2N_3 \cdot CO_2CH_3$. Aus dem Silbersalz der Säure und Jodmethyl. Krystallisirt aus Methylalkohol in farblosen, bei 159° unzersetzt schmelzenden Nadeln, welche ziemlich löslich in Aether, unlöslich in Wasser sind (8).

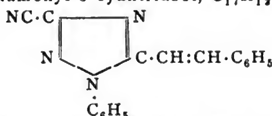
Aethylester, $(C_6H_5)_2 \cdot C_2N_3 \cdot CO_2C_2H_5$. Aus dem Silbersalz der Säure und Jodäthyl. Farblose Nadeln, welche bei 164—165° schmelzen. Schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser (8).

1·5-Diphenyltriazol-3-carbonamid, $(C_6H_5)_2 \cdot C_2N_3 \cdot CO \cdot NH_2$. Aus 1·5-Diphenyl-3-cyantriazol oder Benzylidendicyanphenylhydrazin durch Ein-

wirkung von Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung. Farblose Blättchen (aus Alkohol) oder feine Nadeln (aus Wasser), welche bei 195—196° unzersetzt schmelzen (8).

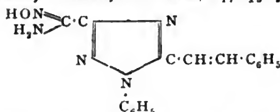
1·5-Diphenyltriazolthioamid, $(C_6H_5)_2\cdot C_2N_3\cdot CSNH_2$. Gewonnen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die warme, mit Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des 1·5-Diphenyl-3-cyantriazols. — Krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in schwefelgelben Nadeln, welche in letzterem Falle 1 Mol. Krystallbenzol enthalten. Schmp. 170·5—171·5 (13).

1-Phenyl-5-cinnamenyl-3-cyantriazol, $C_{17}H_{12}N_4$,



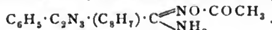
Durch Oxydation des aus Dicyanphenylhydrazin und Zimmtaldehyd entstehenden Condensationsproduktes mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung gewonnen. Krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in feinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 167·5° (15).

1-Phenyl-5-cinnamenyl-triazenylamidoxim, $C_{17}H_{15}N_5O$,



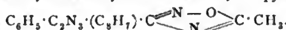
Aus dem Cyanid und der berechneten Menge Hydroxylamin gewonnen. Kleine, farblose Krystalle, welche unter Zersetzung bei 203—204° schmelzen. Unlöslich in Alkalien, schwer löslich in Salzsäure (15). Nach gelindem Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht auf Zusatz von Wasser ein bald erstarrendes Oel, das:

Acetyl-1-phenyl-5-cinnamenyltriazenylamidoxim, $C_{19}H_{17}N_5O_2$,



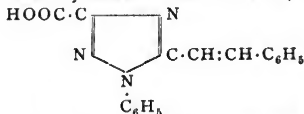
Bei 158° unter Zersetzung schmelzende Krystalle (15).

1-Phenyl-5-cinnamenyl-triazenylazoximäthenyl, $C_{19}H_{15}N_5O$,



Aus dem Amidoxim durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Feine, fast farblose, in Alkohol schwer lösliche Nadeln, welche bei 201—202° schmelzen (15).

1-Phenyl-5-cinnamenyltriazol-3-carbonsäure, $C_{17}H_{13}N_3O_2$,



Entsteht aus dem Nitril beim Kochen mit alkoholischem Kali. Krystallisirt aus Aethylalkohol in tafelförmigen Krystallen, welche ein Molekul $C_2H_5\cdot OH$ enthalten, aus Methylalkohol mit 1 Mol. $CH_3\cdot OH$ in feinen Nadeln.

Schmilzt bei 178° unter Zersetzung (15). Schwache Säure.

Kaliumsalz, sehr leicht löslich in Wasser.

Kupfersalz, $(C_6H_5\cdot C_2N_3\cdot C_8H_7\cdot CO_2)_2Cu + 2\frac{1}{2}H_2O$, fällt als blauweisser, amorpher

Niederschlag beim Zusammenbringen von Kupfersulfatlösung mit einer Lösung des Ammoniaksalzes. Das Krystallwasser entweicht bei 130° (15).

Silbersalz. Aus dem Ammoniaksalz und Silbernitrat. Amorpher Niederschlag, in Wasser unlöslich (15).

Methylester, $C_6H_5\cdot C_2N_3\cdot(C_8H_7)\cdot CO_2CH_3$. Entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure. Kleine, bei 149° schmelzende Nadeln (15).

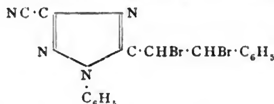
Aethylester, $C_6H_5\cdot C_2N_3\cdot(C_8H_7)CO_2C_2H_5$. Entsprechend dargestellt; bei 148° schmelzende Nadeln (15).

1-Phenyl-3-cinnamenyl-3-carbonamid, $C_6H_5\cdot C_2N_3(C_8H_7)CONH_2$. Aus 1-Phenyl-5-cinnamenyl-3-cyantriazol und Wasserstoffsuperoxyd, oder aus den Estern der 1-Phenyl-5-cinnamenyltriazol-3-carbonsäure bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak. Feine, bei 198° schmelzende Nadeln (15).

1-Phenyl-5-cinnamenyltriazolthioamid, $C_6H_5\cdot C_2N_3\cdot(C_8H_7)CS\cdot NH_2$. Entsteht aus dem Nitril durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakhaltige, alkoholische Lösung desselben.

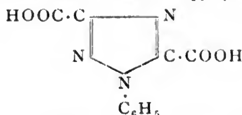
Schwefelgelbe, bei 182—183° schmelzende Krystalle; leicht löslich in Alkohol (krystallisirt daraus mit 1 Mol. Krystallalkohol) und Benzol.

1-Phenyl-5-dibromcinnamenyl-3-cyantriazol, $C_{17}H_{12}N_4Br_2$,



Entsteht beim Behandeln von 1-Phenyl-5-cinnamenyl-3-cyantriazol mit Brom in ätherischer Lösung. Krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln, welche bei 147° schmelzen. Verliert an der Luft Bromwasserstoffsäure (15).

1-Phenyltriazol-3·5-dicarbonsäure, $C_{10}H_7N_3O_4$,



Entsteht durch Oxydation von 1-Phenyl-5-methyltriazol-3-carbonsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (4, 14).

Darstellung. Zu einer Auflösung von 4 Grm. 1-Phenyl-5-methyltriazol-3-carbonsäure in 10 Grm. 25 proc. Kalilauge wird eine Lösung von 7—8 Grm. Kaliumpermanganat gesetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einigen Tagen wird vom Braunstein abfiltrirt und das Filtrat eingeengt. Nachdem durch Eis oder Kältemischung abgekühlt ist, kann durch Salzsäure das saure Kaliumsalz der Säure ausgefällt werden (4, 14).

Die freie Säure ist in reinem Zustande nicht bekannt. Sie giebt ausserordentlich leicht Kohlensäure ab und geht in 1-Phenyltriazol-3-carbonsäure über. Auch die Salze werden leicht zersetzt; das saure Kaliumsalz verliert in wässriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen Kohlensäure (4, 14).

Saures Kaliumsalz, $C_6H_5\cdot C_2N_3\cdot(CO_2)_2KH$. Amorpher Niederschlag (4).

Neutrales Kaliumsalz, $C_6H_5\cdot C_2N_3(CO_2K)_2$. In Wasser äusserst leicht löslich. Beständig; wird durch Kochen in wässriger Lösung nicht zersetzt (14).

Kalium-Ammoniumsalz, $C_6H_5\cdot C_2N_3\cdot(CO_2)KNH_4$. Wird durch Auflösen des sauren Kaliumsalzes in Ammoniak erhalten und fällt auf Zusatz von Alkohol als amorphe, in

Wasser sehr leicht lösliche Masse aus. Durch Kochen mit Wasser Umwandlung in das Kaliumsalz der 1-Phenyltriazol-3-carbonsäure (14).

Calcium- und Bariumsalze sind leicht löslich (14).

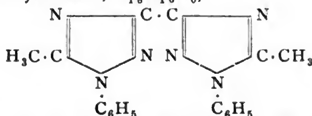
Silbersalz, $C_6H_5 \cdot C_2N_3(CO_2Ag)_2 + \frac{1}{2}H_2O$(?). Fällt als weisser, voluminöser, amorpher, schwer löslicher Niederschlag auf Zusatz von Silbernitrat zu einer Lösung des sauren Kaliumsalzes in Ammoniak (14).

Kupfersalz, $C_6H_5 \cdot C_2N_3 \cdot (CO_2)_2Cu + 4H_2O$. Entsteht auf Zusatz von Kupfersulfat zu einer verdünnten neutralen Lösung des Kalium-Ammoniumsalzes. Krystallisirt in kleinen, blauen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Nadeln, welche bei 100° unter Zersetzung ihr Krystallwasser verlieren (14).

Dimethylester, $C_6 \cdot H_5C_2N_3 \cdot (CO_2CH_3)_2$. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl. Weisse Blättchen, welche bei 167° unzersetzt schmelzen; leicht löslich in Aether und Alkohol (14).

Diäthylester, $C_6H_5 \cdot C_2N_3 \cdot (CO_2C_2H_5)_2$. Aus dem Silbersalz und Jodäthyl. Krystallisirt aus Aetherlösung nach Zusatz von Ligroïn in feinen, bei 81·5° schmelzenden Nadeln. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol; schwer löslich in Ligroïn (14).

Bis-phenylmethyltriazol, $C_{18}H_{16}N_6$,

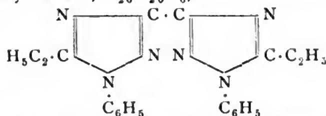


Aus Cyanphenylhydrazin und Essigsäureanhydrid, cf. pag. 312. Die nach dem Kochen entstandene Lösung wird in kaltes Wasser gegossen, wobei sie zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrt, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose, bei 222—223° schmelzende Prismen bildet. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Aether, löslich in Alkohol und Chloroform. Schwache Base, welche mit Säuren durch Wasser zersetzliche Salze giebt (16).

Chlorhydrat, $C_{18}H_{16}N_6 \cdot 2HCl$. Entsteht auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zu einer siedenden, alkoholischen Lösung der Base. Weisses, krystallinisches Pulver, welches luftbeständig ist (16).

Platindoppelsalz, $C_{18}H_{16}N_6 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Orangegelbe Täfelchen (16).

Bis-phenyläthyltriazol, $C_{20}H_{20}N_6$,

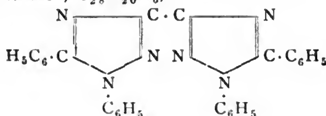


Aus Cyanphenylhydrazin durch Kochen mit einem Ueberschuss von Propionsäureanhydrid. Krystallisirt aus Alkohol in Prismen vom Schmp. 186·5—187°. In Wasser unlöslich (17).

Chlorhydrat, $C_{20}H_{20}N_6 \cdot 2HCl$. Mikroskopische Prismen, auf Zusatz des doppelten Volums rauchender Salzsäure zu einer warmen, concentrirten alkoholischen Lösung der Base (17). Von Wasser wird es zersetzt.

Platindoppelsalz, $C_{20}H_{20}N_6 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$. Orangegelbe, leicht zersetzliche Prismen (17).

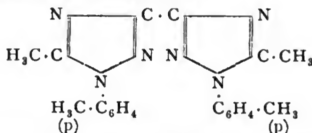
Bis-diphenyltriazol, $C_{28}H_{20}N_6$,



Entsteht aus Cyanphenylhydrazin und überschüssigem Benzoylchlorid beim Erwärmen. Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, feinen, bei 257—258° schmelzenden Nadeln, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

Sehr schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Schwache Base (17).

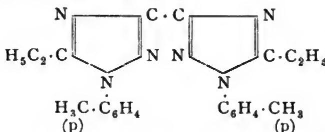
Bis-p-tolylmethyltriazol, $C_{20}H_{20}N_6$,



Aus Cyan-p-tolylhydrazin und Essigsäureanhydrid. Lange, glänzende Nadeln vom Schmp. 259—260°. Löslich in Alkohol, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser (17).

Chlorhydrat. Leicht löslich (17).

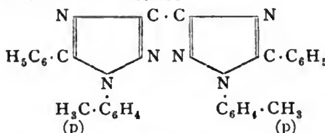
Bis-p-tolyläthyltriazol, $C_{22}H_{24}N_6$,



Gewonnen durch Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf Cyan-p-tolylhydrazin.

Federartige Krystallaggregate. Schmp. 202—203°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser (17).

Bis-p-tolylphenyltriazol, $C_{30}H_{24}N_6$.

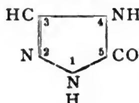


Entsteht durch Erwärmen von Cyan-p-tolylhydrazin mit Benzoylchlorid.

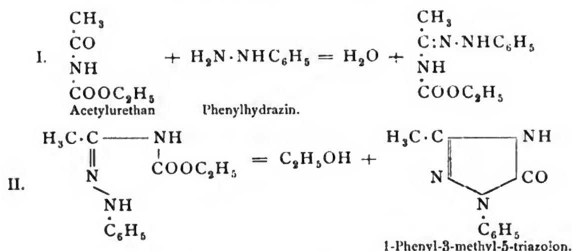
Krystallisirt aus Alkohol in mikroskopischen, platten Nädelchen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten, aus Benzol in kleinen Blättchen mit 1 Mol. Krystallbenzol. Schmp. bei etwa 300°. Unlöslich in Wasser. Sehr schwache Base (17).

Triazolone (Pyrrodiazolone).

Leiten sich ab von dem Triazolon (Pyrrodiazolon),



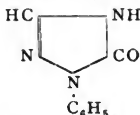
Triazolone wurden von Andreocci (3, 9) erhalten durch Einwirkung von Acetylurethan auf Phenylhydrazin. Die Reaction verläuft in 2 Phasen:



Diese Synthese der Triazolone ist analog derjenigen der Pyrrazolone aus Phenylhydrazin und Acetessigester, cf. dies. Handwörterbuch, Bd. IX, pag. 66.

Vergl. ferner WIDMAN, Ber. 1893, pag. 2612.

1-Phenyl-5-triazolon (1-Phenyl-5-pyrrodiazolon), $C_8H_7ON_3$,



Aus der 1-Phenyl-5-triazolon-3-carbonsäure, welche beim Erwärmen auf 174—180° Kohlensäure verliert (3).

Krystallisirt aus kochendem Wasser in langen, bei 182—183° schmelzenden Nadeln. Leicht löslich in Essigäther und Alkohol; sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Petroläther (3).

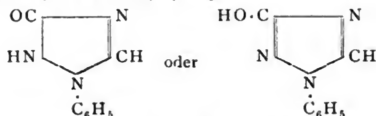
Chlorhydrat, $C_8H_7ON_3 \cdot HCl$. Sehr leicht zersetzlich; entsteht beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Triazolons (3).

Platindoppelsalz, $(C_8H_7ON_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ + aq. Orangegelbe Prismen; ausserordentlich unbeständig (3).

Natriumsalz, $C_8H_6NaON_3$. Bildet sich auf Zusatz von der berechneten Menge Natrium zu einer alkoholischen Lösung des Triazolons. Hinterbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; zerfliesslich an feuchter Luft (3).

Silbersalz, $C_8H_6AgON_3$, wird aus der siedenden wässrigen Lösung des Triazolons durch ammoniakalische Silbernitratlösung oder Silbernitrat allein als krystallinisches Pulver gefällt. Fast unlöslich in Wasser; lichtbeständig (3).

1-Phenyl-3-oxy-triazol, $C_8H_7ON_3$,

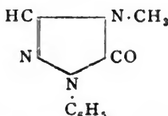


Entsteht bei 7stündigem Kochen von 1 Thl. Phenylsemicarbazid mit 2·5 Thln. stärkster Ameisensäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser aus. — Krystallisirt aus Eisessig in länglichen Blättern, welche bei hoher Temperatur schmelzen, vorher aber sublimiren. Unlöslich selbst in siedendem Alkohol, Aether, Benzol, Amylalkohol; wenig löslich in kochendem Wasser. Bildet sowohl mit Säuren als mit Basen Salze (18).

Chlorhydrat, $C_8H_7ON_3 \cdot HCl + H_2O$. Platte Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind (18).

Silbersalz, $C_8H_6ON_3 \cdot Ag + H_2O$. Amorpher, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Verliert bei 120° das Krystallwasser, bei stärkerem Erhitzen Zerlegung in Triazol und Silber (18).

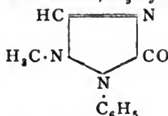
1-Phenyl-4-methyl-5-Triazolon (1-Phenyl-4-methyl-5-pyrrodiazolon), $C_9H_9ON_3$,



Entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf die trockne Silberverbindung des 1-Phenyl-5-triazolons (3).

Oel von ätherischem Geruch. Durch kochende Salzsäure wird Methyl abgespalten, indem wieder Phenyltriazolon entsteht. Wird die Verbindung wenige Minuten auf 200—260° erwärmt, so verwandelt sie sich in das feste, isomere

1-Phenyl-2-methyl-5-Triazolon, $C_9H_9ON_3$,



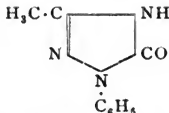
Wird auch durch Einwirkung von Jodmethyl auf die Natriumverbindung des 1-Phenyltriazolons gewonnen oder bei 10stündigem Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung des Triazolons mit überschüssigem Jodmethyl in geschlossenem Rohr auf 140—170° (3). Nadeln; löslich in Alkohol, Essigäther und kochendem Wasser; wenig löslich in kaltem Wasser. Schmp. 95°.

Chlorhydrat, $C_9H_9ON_3 \cdot HCl$. Fällt beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung des Triazolons als Krystallpulver, welches durch Wasser zerlegt wird (3).

Platindoppelsalz, $(C_9H_9ON_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + aq$. Goldgelbe, durch Wasser leicht zersetzliche Prismen (3).

Silberverbindung, $C_9H_8AgON_3 + C_9H_9ON_3$. Scheidet sich nach Zusatz einer ammoniakalischen Silbernitratlösung zu einer siedenden wässrigen Lösung von 1 Thl. Triazolon in 40 Thln. Wasser beim Erkalten in farblosen, seideglänzenden Nadeln aus. Lichtbeständig (3).

1-Phenyl-3-methyl-5-triazolon (1-Phenyl-3-methyl-5-pyrrodiazolon), $C_9H_9ON_3$,



Entsteht aus Phenylhydrazin und Acetylurethan, (3, 9) neben einem Oel (Phenylhyrdazinverbindung des Acetylurethans), welches beim Stehen in der Kälte oder durch Einwirkung siedenden Wassers auch in das feste Triazolon übergeht. Um dieses direkt zu erhalten, bedient man sich der folgenden

Darstellung: Eine Auflösung von 1 Mol. Acetylurethan in Essigsäure (1 Thl. Eisessig und 2 Thle. Wasser) in solcher Verdünnung, dass auf je 1 Grm. Urethan ca. 2 Cbcm. Lösung kommen — wird mit 1 Mol. Phenylhydrazin 6 Stunden auf 50—60° erhitzt. Nach dem Erkalten krystallisirt der grösste Theil des Phenylmethyltriazolons aus, welches zur Reinigung mit Aether

gewaschen wird. Ausbeute 995 Grm. aus 1 Kgrm. Acetylurethan (in 3 Portionen verarbeitet), Theorie: 1336 Grm.

Zwecks weiterer Reinigung wird die Verbindung in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Thierkohle am Rückflusskühler gekocht und schliesslich aus kochendem Wasser oder Essigäther umkrystallisirt (3).

Krystallisirt aus Essigäther in durchsichtigen, hexagonalen Tafeln aus Wasser in irisirenden Blättchen. Schmp. 167°. Sublimirt gegen 200°; destillirt unter gewöhnlichem Druck über 300° fast unzersetzt. Löst sich in ca. 400 Thln. kaltem, in 40 Thln. kochendem Wasser; sehr leicht löslich in Essigäther, kochendem Benzol und Alkohol; wenig löslich in Aether, kaum in Ligroïn. In schwefelsaurer Lösung entsteht auf Zusatz von Kaliumbichromat zunächst eine grüne, dann violettrothe, schliesslich braunrothe Färbung (3).

Chlorhydrat, $C_9H_9ON_3HCl$. Krystallinischer Niederschlag; beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Phenylmethyltriazolons. Sehr wenig beständig; dissociirt durch Wärme und Wasser (3).

Sulfat existirt nur in concentrirter Schwefelsäurelösung (3).

Platindoppelsalz, $(C_9H_9ON_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$. Dicke, goldgelbe Prismen. Beim Erwärmen entweichen Krystallwasser und 4 Mol. Salzsäure, und es entsteht die Verbindung $(C_9H_8ON_3)_2PtCl_2$. Gelbe Masse; unlöslich in Wasser und Salzsäure.

Metallverbindungen des 1-Phenyl-3-methyl-5-Triazolons entstehen beim Ersatz des H der NH-Gruppe durch Metall (3).

Neutrales Natriumsalz, $C_9H_8NaON_3$. Bildet sich auf Zusatz einer berechneten Menge metallischen Natriums zu einer möglichst concentrirten, warmen, alkoholischen Lösung des Triazolons. Nach dem Abdestilliren des Alkohols unter vermindertem Druck hinterbleibt ein Syrup, welcher zu zarten Prismen erstarrt; zur Reinigung werden sie mit kochendem Benzol gewaschen; sehr leicht löslich in Alkohol, Wasser; unlöslich in Benzol; zerfliesslich an feuchter Luft (3).

Saures Natriumsalz, $C_9H_8NaON_3 + C_9H_9ON_3$. Eine Benzollösung des Triazolons wird nach Zusatz von überschüssigem metallischem Natrium am Rückflusskühler gekocht: nach einiger Zeit scheidet sich die Verbindung aus. Sie wird mit heissem Benzol gewaschen und im Vacuum getrocknet. — Krystallisirt in zarten Nadeln. Durch Wasser oder Temperaturen über 200° tritt Zerlegung ein in das neutrale Natriumsalz und 1-Phenyl-3-methyltriazolon (3).

Ammoniaksalz. Leicht zersetzlich; existirt nur bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak (3).

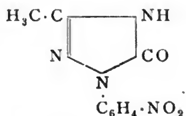
Neutrales Silbersalz, $C_9H_8AgON_3$. Fällt auf Zusatz von ammoniakalischer Silbernitratlösung zu einer heissen, wässrigen Lösung des Triazolons in kleinen, harten, durchsichtigen Krystallen aus. Fast unlöslich in Wasser. Lichtbeständig (3).

Saures Silbersalz, $C_9H_8AgON_3 + C_9H_9ON_3$. Entsteht beim Kochen der wässrigen Lösung des Triazolons mit Silbernitrat. Nachdem von geringen Mengen des gleichzeitig entstandenen neutralen Salzes abfiltrirt ist, krystallisirt beim Erkalten das saure Salz in irisirenden Blättchen aus. Ziemlich lichtbeständig (3).

Cobaltsalz. Blaues Pulver. (3).

Uransalz. Gelber Niederschlag (3).

1-Nitrophenyl-3-methyl-5-triazolon (1-Nitrophenyl-3-methyl-5-pyrrodiazolon), $C_9H_8N_4O_3$,

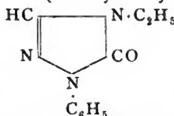


Eine Lösung von 1 Thl. 1-Phenyl-3-methyl-5-triazolon in 10 Thl. gewöhnlicher Salpetersäure wird langsam erhizt. Nach einiger Zeit scheidet sich die Nitro-

verbindung als weisslicher Niederschlag aus; der Rest wird durch viel Wasser gefällt (3).

Krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 298—299°. Unlöslich in Wasser; ziemlich löslich in Alkohol und warmem Eisessig (3).

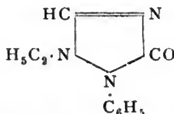
1-Phenyl-4-äthyl-5-triazolon (1-Phenyl-4-äthyl-5-pyrrodiazolon, $C_{10}H_{11}ON_3$,



Aus der neutralen Silberverbindung des 1-Phenyl-5-Triazolons und Jodäthyl (3)

Oel, welches beim Erwärmen auf 220—260° Umwandlung erleidet in das feste isomere:

1-Phenyl-2-äthyl-5-triazolon (1-Phenyl-2-äthyl-5-pyrrodiazolon), $C_{10}H_{11}ON_3$,

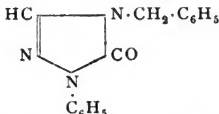


Entsteht bei 8stündigem Erwärmen der Natriumverbindung des 1-Phenyl-5-triazolons mit Jodäthyl unter Zusatz von absolutem Alkohol auf 140—170° in gegeschlossenem Rohr. Krystallisirt aus Essigäther in durchsichtigen Tafeln vom Schmp. 95°. Löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser; sehr wenig löslich in Petroläther und kaltem Wasser (3).

Chlorhydrat, $C_{10}H_{11}ON_3HCl$. Krystallinischer Niederschlag, sehr leicht zersetzlich (3).

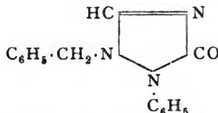
Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{11}ON_3\cdot HCl)_2PtCl_4 + aq$. Seidenglänzende, orangegelbe Nadeln, welche durch Wasser und Hitze zerlegt werden (3).

1-Phenyl-4-benzyl-5-Triazolon (1-Phenyl-4-benzyl-5-pyrrodiazolon), $C_{15}H_{13}ON_3$,



Aus der Silberverbindung des 1-Phenyltriazolons und Benzylchlorid (3). Oel. Beim Erhitzen auf 200—265° Umwandlung in das isomere:

1-Phenyl-2-benzyl-5-triazolon (1-Phenyl-2-benzyl-5-pyrrodiazolon), $C_{15}H_{13}ON_3$

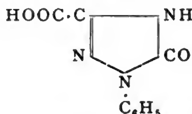


Entsteht durch Einwirkung von Benzylchlorid auf die Kaliumverbindung des 1-Phenyltriazolons. Kleine Schüppchen vom Schmp. 97—98°. Leicht löslich in Aether und Alkohol, weniger in Benzol, Petroläther und kochendem Wasser; sehr wenig löslich in kaltem Wasser (3).

1-Phenyl-acetyl-5-triazolon (1-Phenyl-acetyl-5-pyrrodiazolon), $C_{10}H_9O_2N_3$. Aus dem Natrium- oder Silbersalz des 1-Phenyltriazolons und Acetylchlorid. Krystallisirt aus Essigäther in farblosen, bei 115° schmelzenden Blättchen; löslich in Alkohol und Aether (3).

1-Phenyl-benzoyl 5-triazolon (1-Phenyl-benzoyl 5-pyrrodiazolon), $C_{15}H_{11}O_2N_3$. Aus dem Natriumsalz des 1-Phenyltriazolons und Benzoylchlorid. Krystallisirt in glänzenden Prismen vom Schmp. 183°. Löslich in warmem Alkohol, Benzol, Petroläther und Wasser (3).

1-Phenyl-5-triazolon-3-carbonsäure (1-Phenyl-5-pyrrodiazolon-3-carbonsäure), $C_9H_7O_3N_3$,



Entsteht durch Oxydation des 1-Phenyl-3-methyltriazolons mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. (3).

Darstellung: Zu einer warmen Lösung von 10 Grm. 1-Phenyl-3-methyltriazolon und 20 Grm. Kalihydrat in 200 Cbcm. Wasser wird langsam im Verlauf von 8 Stunden eine heiss gesättigte Lösung von 30 Grm. Kaliumpermanganat hinzugefügt. Nach beendeter Reaction wird vom Mangandioxyd abfiltrirt und die Säure durch Salzsäure gefällt. Ausbeute 10 Grm.

Zur Reinigung wird die Säure in der berechneten Menge Natriumcarbonatlösung gelöst, das entstandene Natriumsalz durch Alkohol gefällt und damit gewaschen. In Wasser gelöst wird es durch Salzsäure zerlegt. Die ausfallende Säure kann aus Alkohol umkrystallisirt werden (3).

Krystallisirt aus Alkohol in kleinen, in Aether und Wasser wenig löslichen Prismen. Schmilzt bei 174—180° unter Zersetzung — Abspaltung von Kohlensäure (8).

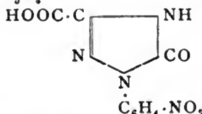
Die 1-Phenyl-5-triazolon-3-carbonsäure liefert 2 Reihen von Salzen; sie verhält sich wie eine zweibasische Säure, da sowohl das H-atom der Carboxyl- als das der Imid-Gruppe durch Metall ersetzt werden kann.

Saures Natriumsalz: $C_8H_6ON_3·COONa$. Die Säure wird in der Kälte mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gesättigt und das Natriumsalz durch Alkohol gefällt. Ferner scheidet es sich beim Einleiten von Kohlensäure in die concentrirte wässrige Lösung des neutralen Natriumsalzes aus. Blättchen; wenig löslich in kaltem Wasser (3).

Neutrales Natriumsalz, $C_8H_5NaON_3·COONa$. Aus der Säure durch Sättigen mit kohlensaurem Natron in der Wärme. Krystallisirt schwierig. Durch CO_2 Umwandlung in das saure Salz (3).

Neutrales Silbersalz, $C_8H_5AgON_3·COOAg$. Fällt aus der Lösung des sauren Natriumsalzes auf Zusatz von Silbernitrat (3).

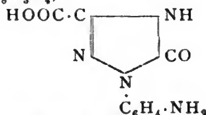
1-Nitrophenyl-5-triazolon-3-carbonsäure (1-Nitrophenyl-5-pyrrodiazolon-3-carbonsäure, $C_9H_6O_5N_4$



1 Thl. 1-Phenyltriazoloncarbonsäure wird unter Kühlung in 10 Thln. rauchender Salpetersäure gelöst. Auf Zusatz von Eisstückchen scheidet sich die Nitroverbindung als hellgelbes Pulver ab.

Aus Eisessig krystallisirt die Säure in kleinen, fast farblosen Nadeln, welche gegen 300° sublimiren und bei 307—310° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser, wenig in kochendem; ziemlich löslich in Eisessig und Alkohol (3).

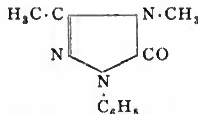
1-Amidophenyl-5-triazolon-3-carbonsäure (1-Amidophenyl-5-pyrrodiazolon-3-carbonsäure), $C_9H_8O_3N_4$,



Aus der 1-Nitrophenyl-5-triazolon-3-carbonsäure durch Reduction mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure.

Sehr wenig löslich in fast allen Lösungsmitteln. Krystallisirt aus Eisessig in sehr kleinen Prismen. Zeigt nur den Charakter einer starken Säure; unlöslich in Salzsäure (3).

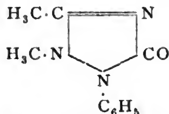
1-Phenyl-3·4-dimethyl-5-triazolon (1-Phenyl-3·4-dimethyl-5-pyrrodiazolon), $C_{10}H_{11}ON_3$,



Aus dem Silbersalz des 1-Phenyl-3-methyl-5-triazolons und Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur (3).

Oel, von ätherischem Geruch. Wasser, Alkalien und Salzsäure bewirken Abspaltung von Methyl und Umwandlnng in 1-Phenyl-3-methyl-5-triazolon. Beim Erwärmen auf mehr als 200°, durch Behandeln mit Chlornatrium bei 100° oder unter der Einwirkung von Phosphortrichlorid tritt Umlagerung ein in das feste isomere:

1-Phenyl-2·3-dimethyl-5-triazolon (1-Phenyl-2·3-dimethyl-5-pyrrodiazolon), $C_{10}H_{11}ON_3$,



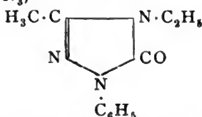
Darstellung: 1. Das neutrale Natriumsalz des 1-Phenyl-3-methyl-5-triazolons wird mit überschüssigem Jodmethyl 1 Stunde am Rückflusskühler erwärmt. 2. Eine methylalkoholische Lösung von Phenylmethyltriazolon wird mit einem Ueberschusse von Jodmethyl 10 Stunden auf 140—170° erhitzt.

Krystallisirt in dicken Prismen, welche bei 83° schmelzen. Leicht löslich in heissem Wasser, wenig in kaltem; löslich in Alkohol, Chloroform und Aether; sehr wenig löslich in Ligroïn. — Die Methylgruppen können durch Verseifung nicht abgespalten werden. Der Körper verhält sich wie eine schwache Base (3).

Chlorhydrat: $C_{10}H_{11}ON_3 \cdot HCl$. Entsteht beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung der Base. Durch Wasser tritt Zerlegung ein (3).

Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{11}ON_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallisirt in orangegelben Nadeln; leicht zersetzlich (3).

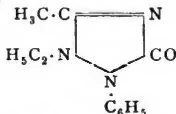
1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-triazolon (1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-5-pyrrodiazolon), $C_{11}H_{13}ON_3$,



Entsteht durch Erwärmen des neutralen Silbersalzes des 1-Phenyl-3-methyl-5-triazolons mit einer ätherischen Lösung von Jodäthyl auf 100° im geschlossenen Rohr (3).

Oel. Verhält sich wie 1-Phenyl-3·4-dimethyl-5-triazolon. Beim Erwärmen auf 300° Umwandlung in:

1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-5-triazolon (1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrrodiazolon), $C_{11}H_{13}ON_3$,



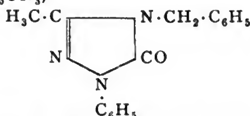
Aus dem Natriumsalz des 1-Phenyl-3-methyl-5-triazolons und Jodäthyl (unter Zusatz von Alkohol) bei 15 stündigem Erwärmen auf 100° in geschlossenem Rohr (3).

Krystallisirt in harten Prismen. Schmilzt bei 58—59° und destillirt unver ändert über 300°. Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol; wenig in siedendem Wasser und Petroläther.

Chlorhydrat, $C_{11}H_{13}ON_3 \cdot HCl$. Krystallinischer Niederschlag (Aether); wird durch die Feuchtigkeit der Luft zerlegt (3).

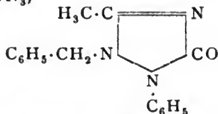
Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{13}ON_3 \cdot HCl)_2PtCl_4 + aq$. Orangegelbe Prismen; leicht zersetzlich (3).

1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-triazolon (1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-5-pyrrodiazolon), $C_{16}H_{15}ON_3$,



Aus dem neutralen Silbersalz des 1-Phenyl-3-methyl-5-triazolons und Benzylchlorid (in Benzollösung) durch 7 stündiges Erwärmen auf 160—170° (3). Oel. Beim Erhitzen auf 300° Umlagerung in:

1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-5-triazolon (1-Phenyl-2-benzyl-3-methyl-5-pyrrodiazolon), $C_{16}H_{15}ON_3$,



Entsteht aus dem neutralen Natriumsalz des 1-Phenyl-3-methyl-5-triazolons und Benzylchlorid (3).

Krystallisirt aus Wasser in Blättchen. Schmp. 79—80°. Sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, wenig in kochendem Wasser und kochendem Petroläther.

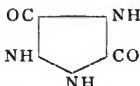
1-Phenyl-3-methyl-acetyl-5-triazolon (1-Phenyl-3-methyl-acetyl-5-pyrrodiazolon), $C_{11}H_{11}O_2N_3$. Gewonnen durch Einwirkung von Acetylchlorid auf 1-Phenyl-3-methyl-5-triazolon, dessen Silbersalz, oder dessen neutrales Natriumsalz. Krystallisirt in durchsichtigen Prismen. Schmp. 96°. Sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und siedendem Wasser; wird zum Theil durch letzteres zersetzt (3).

1-Phenyl-3-methyl-benzoyl-5-triazolon (1-Phenyl-3-methyl-benzoyl-5-pyrrodiazolon, $C_{16}H_{13}O_2N_3$. Aus dem Silber- oder Natriumsalz des 1-Phenyl-3-methyl-5-triazolons und Benzoylchlorid.

Krystallisirt aus Benzol in zarten, farblosen Nadeln. Schmp. 129°. Löslich in warmem Aether, Benzol, Alkohol und Essigäther; unlöslich in Wasser (3).

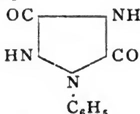
Urazole.

Leiten sich ab vom Urazol



einem Diketoderivat des Tetrahydrotriazols.

Phenylurazol, $C_8H_7N_3O_2$,



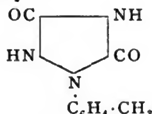
Entsteht bei 4—5 stündigem Erwärmen von 1 Thl. salzsaurem Phenylhydrazin mit 2 Thln. Harnstoff auf 160° — das erhaltene Produkt wird durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt (23); beim Erhitzen von Phenylsemicarbazid mit Harnstoff auf 150—160° (23, 24); durch Erwärmen von Biuret mit Phenylhydrazin oder salzsaurem Phenylhydrazin (25, 24); aus Phenylhydrazin und Allophansäureester (26). Bildet sich ferner neben anderen Produkten aus Phenylsemicarbazid, wenn dieses 4—5 Stunden auf 160—170° erwärmt wird (24).

Farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 262—263°. Kaum löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser; leicht in heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Aether. Leicht löslich in Alkalien sowie Ammoniak, aus welcher Lösung es durch Säuren wieder gefällt wird. Wird durch Kochen mit Säuren und Alkalien nicht verändert. Reducirt weder Silber- noch Kupferlösungen (23).

Dimethylphenylurazol, $C_8H_5N_3O_2(CH_3)_2$. Phenylurazol wird mit 2 Mol. Kaliumhydrat, etwas Methylalkohol und etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl auf 100° erhitzt. Weisse, bei 90° schmelzende Nadeln (aus Alkohol) (24).

Diacetylphenylurazol, $C_8H_5N_3O_2(C_2H_3O)_2$. Entsteht durch einstündiges Kochen des Phenylurazols mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid am Rückflussrohr. Krystallisirt aus Benzol in weissen, in Wasser unlöslichen Nadeln, welche bei 141—149° unter Zersetzung schmelzen (24).

o-Tolylurazol, $C_9H_9N_3O_2$,



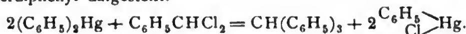
Entsteht bei 6 stündigem Erhitzen von 1 Mol. salzsaurem o-Tolylhydrazin mit 4 Mol. Harnstoff auf 200°.

Weisse, bei 170° schmelzende Blättchen, welche leicht in heissem, ziemlich leicht in kaltem Wasser, sehr leicht unter Rothfärbung in verdünnten Alkalien und Ammoniak löslich sind (24).

p-Tolylurazol, $C_9H_9N_3O_2$. 1 Mol. salzsaures p-Tolylhydrazin wird mit 4 Mol. Harnstoff auf 160—170° erhitzt. Feine Nadeln, welche auch in heissem Wasser schwer löslich sind und bei 274° unter Zersetzung schmelzen (24). J. Abel.

Triphenylverbindungen.*) Unter Triphenylverbindungen sind die Verbindungen beschrieben, welche das Radikal »Phenyl«, C_6H_5, dreimal in Kohlenstoffbindung enthalten. (S. auch Ladenburg, Bd. IV, pag. 43 u. 58, Art. »Farbstoffe«, u. Bd. IX, pag. 130, Art. »Phtaleïne«.)

Das Triphenylmethan, $C_{19}H_{16}$, $CH(C_6H_5)_3$, bildet die Basis einer grossen Farbstoffgruppe, der »Triphenylmethanfarbstoffe«. Es wurde im Jahre 1872 von Kekulé und Franchimont (1) durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Quecksilberdiphenyl dargestellt:


$$2(C_6H_5)_2Hg + C_6H_5CHCl_2 = CH(C_6H_5)_3 + 2\,{}^{C_6H_5}_{Cl}{>}Hg.$$

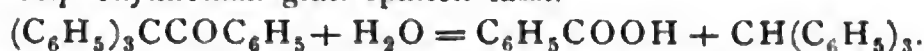
Hemilian (2) erhielt denselben Kohlenwasserstoff aus Benzhydrol und Benzol unter Einwirkung eines wasserentziehenden Mittels, des Phosphorpentoxyds:


$$(C_6H_5)_2CHOH + C_6H_6 = CH(C_6H_5)_3 + H_2O.$$

In geringer Menge beobachtete Böttinger (3) seine Bildung aus Benzol, Benzalchlorid und etwas Zinkstaub. Zagoumeny (4), später auch Paal (5) zeigten,

*) 1) Kekulé u. Franchimont, Ber. 5, pag. 506. 2) Hemilian, Ber. 7, pag. 1203. 3) Böttinger, Ber. 12, pag. 975. 4) Zagoumeny, Chem. Centralbl. 1881, pag. 150. 5) Paal, Ber. 17, pag. 911. 6) Friedel u. Crafts, Bull. soc. chim. 37, pag. 6; Ann. chim. phys. (6) 1, pag. 449; Compt. rend. 1877, pag. 1450; Jahresber. 1877, pag. 321. 7) E. u. O. Fischer, Ann. 194. pag. 252; Ber. 14, pag. 1942; Jahresber. 1878, pag. 478. 8) Magatti, Ber. 12, pag. 1468. 9) Schwarz, Ber. 14, pag. 1516. 10) Anschütz, Ann. 235, pag. 208 u. pag. 337. 10a) Hintze, Ann. 235, pag. 209. 11) Elbs, Ber. 16, pag. 1274. 12) Griepentrog, Ber. 19, pag. 1877; Ann. 242, pag. 329. 13) Baeyer, Ann. 202, pag. 53. 13a) Biltz, Ber. 26, pag. 1953. 13b) Fleck, Ann. 276, pag. 142. 14) E. u. O. Fischer, Ann. 194, pag. 270. 15) Allen u. Kölliker, Ann. 227, pag. 107. 16) Hintze, Zeitschr. f. Kryst. 9, pag. 545. 17) Lehmann, ebenda 5, pag. 472; Journ. 1880, pag. 376. 18) Groth, ebenda 5, pag. 476; Journ. 1878, pag. 360. 19) Crafts, Journ. 1878, pag. 67. 19a) Liebermann, Ber. 26, pag. 853. 20) Limberger, Americ. Chemic. Journ. 13, pag. 554. 21) Hanriot u. Saint Pierre, Compt. rend. 108, pag. 1119; Bull. soc. chim. (3) 1, pag. 774. 22) Hemilian, Ber. 7, pag. 1208; 11, pag. 202 u. 837. 23) Fischer, Ann. 194, pag. 256. 24) Meyer u. Saul, Ber. 25, pag. 3586. 25) Merz u. Weith, Ber. 16, pag. 2876. 25a) Ziegler, Ber. 23, pag. 2474. 25b) Golenkin, Journ. d. russ. chem. Ges. 19, pag. 140. 26) Tschacher, Ber. 19, pag. 2463 u. Ber. 21, pag. 188. 27) Baeyer u. Löhr (Tschacher), Ber. 23, pag. 1621. 28) O. Fischer u. Roser, Ann. 206, pag. 155. 29) O. Fischer u. Fränkel, Ann. 241, pag. 362; Oppenheimer, Ber. 19, pag. 2028. 30) O. Fischer u. G. Fischer, Ber. 24, pag. 728. 30a) Fischer u. Albert,

dass sich das β-Benzpinakolin durch Kochen mit alkoholischem Kali in Benzoësäure und Triphenylmethan glatt spalten lässt.



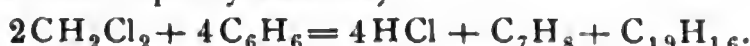
$$(C_6H_5)_3CCOC_6H_5 + H_2O = C_6H_5COOH + CH(C_6H_5)_3.$$

Dann fanden FRIEDEL und CRAFTS (6) eine äusserst ergiebige Methode zur Darstellung desselben aus Benzol und Chloroform in Gegenwart von Aluminiumchlorid.



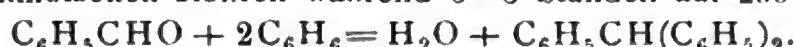
$$2C_6H_6 + CHCl_3 + Al_2Cl_6 = CH(C_6H_5)_3 + 3HCl + Al_2Cl_6.$$

Ferner aus Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumchlorid. Ueber den Mechanismus dieser Reaction stellten E. und O. FISCHER (7) eingehende Untersuchungen an. MAGATTI (8) erhielt das Triphenylmethan (statt des erwarteten Tetraphenylmethans) bei der Einwirkung von Benzotrichlorid auf Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. SCHWARZ (9) gelangte zu demselben nach der FRIEDEL-CRAFT'schen Reaction aus Benzol, Methylenchlorid und Aluminiumchlorid, (statt des gewünschten Diphenylmethans).



$$2CH_2Cl_2 + 4C_6H_6 = 4HCl + C_7H_8 + C_{19}H_{16}.$$

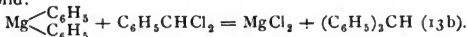
ANSCHÜTZ (10) verwandte zu seiner Darstellung Benzol, Tribromäthylen und Aluminiumchlorid. Daneben bildete sich unsymmetrisches Diphenyläthylen. Auch aus Stilbenbromid, Benzol und Aluminiumchlorid erhielt er Triphenylmethan (neben Tetraphenyläthan). ELBS (11) stellte es dar aus Chlorpikrin und Benzol unter Zusatz von Aluminiumchlorid. GRIEPENTROG (12) erhitzte zu seiner Bildung ein Gemenge von 80 Grm. Benzaldehyd, 114 Grm. Benzol und 80 Grm. Chlorzink in zugeschmolzenen Röhren während 6—8 Stunden auf 250—270°:



$$C_6H_5CHO + 2C_6H_6 = H_2O + C_6H_5CH(C_6H_5)_2.$$

BAEYER (13) spaltete die Triphenylmethancarbonsäure durch starkes Erhitzen mit Barythydrat in Kohlensäure und Triphenylmethan (s. LADENBURG, Bd. IX, pag. 136).

BILTZ beobachtete seine Bildung bei der Einwirkung von Benzol auf Chloral und Aluminiumchlorid (13a), FLECK erhielt es aus Magnesiumdiphenyl und Benzalchlorid:



$$Mg{<}^{C_6H_5}_{C_6H_5} + C_6H_5CHCl_2 = MgCl_2 + (C_6H_5)_3CH \text{ (13b).}$$

Ber. 26, pag. 3079. 31) PAULY, Ann. 187, pag. 208. 32) O. FISCHER, Ann. 206, pag. 113; Ber. 11, pag. 951; Ber. 12, pag. 1690; Ber, 13, pag. 669. 32a) DÖBNER u. PETSCHOW, Ann. 242, pag. 340. 33) BÖTTINGER, Ber. 11, pag. 276 u. pag. 841; Ber. 12, pag. 975; Ber. 13, pag. 958. 34) O. FISCHER, Ann. 206, pag. 147; Ber. 15, pag. 676. 35) MAZZARA, Gazz. chim. 15, pag. 50. D. R. P. 43644, v. 1. Nov. 1887. 36) DÖBNER, Ann. 217, pag. 246. 37) ULLMANN, Ber. 18, pag. 2094. 38) MILLER u. PLÖCHL, Ber. 24, pag. 1710. 39) O. FISCHER, Ann. 206, pag. 122 u. 138; Ber. 10, pag. 1624; 11, pag. 950. 40) DÖBNER, Ann. 217, pag. 255; Ber. 13, pag. 2228. 41) PETER, Ber. 18, pag. 539. 42) HOMOLKA, Ber. 18, pag. 987. 43) NENCKI, Mon. f. Ch. 9, pag. 1148. 44) LEHMANN, Ber. 12, pag. 798. 45) DÖBNER, Ann. 217, pag. 264. 46) MELDOLA, Chem. Soc. 1881 I, pag. 187. 47) KÄSWURM, Ber. 19, pag. 742. 47a) HAUSHOFER, Ber. 19, pag. 746. 48) RENOUF, Ber. 16, pag. 1304. 49) O. FISCHER, Ber. 15, pag. 682; O. FISCHER u. SCHMIDT, Ber. 17, pag. 1889. 49a) HAUSHOFER, Ber. 17, pag. 1890. 50) FISCHER u. ZIEGLER, Ber. 13, pag. 671. 51) E. u. O. FISCHER, Ber. 12, pag. 802. 51a) HEMILIAN, Ber. 7, pag. 1205 u. E. u. O. FISCHER, Ann. 194, pag. 254. 52) O. FISCHER u. GREIFF, Ber. 13, pag. 669; O. FISCHER, Ber. 15, pag. 676. 53) BINDSCHEDLER u. BUSCH, Ber. 15, pag. 547. 54) MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING, D. R.-P. 23784, vom 5. Jan. 1883. 54a) O. FISCHER, D. R.-P. 16707, vom 1. Februar 81. 55) O. FISCHER, Ber. 14, pag. 2520. 55a) D. R.-P. Farbwerke, vorm. MEISTER, LUCIUS u. BRÜNING No. 46384, 48523, 50286, 50440, s. auch SCHULTZ, Chemie des Steinkohlentheers, pag. 1117, 1172, 1247, 1255. 56) BINDSCHEDLER u. BUSCH, D. R.-P. 17082 v. 15. April 1881. 57) KOCK, Ber. 20, pag. 1564. 58) O. FISCHER, Ber. 15, pag. 680. 59) FRIEDLÄNDER,

22*

E. und O. FISCHER (14) fanden ein für die Constitutionserkenntniss der Rosanilinfarbstoffe ungemein wichtige Bildungsweise des Triphenylmethans durch Zersetzung des Diazoparaleukanilins mit kochendem Alkohol. Durch diese Reaction charakterisirt sich das Paraleukanilin als das Triamidoderivat des Triphenylmethans (s. LADENBURG, Bd. IV, pag. 47).

Zur Darstellung des Triphenylmethans verfährt man am zweckmässigsten nach der FRIEDEL-CRAFTS'schen Methode (6), die von O. und E. FISCHER (7) ausgearbeitet und von ALLEN und HÖLLIKER (15) schliesslich noch folgendermaassen modificirt wurde.

In einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte wurden je 400 Grm. Chloroform mit 1400 Grm. Benzol gemischt und im Verlauf von zwei Stunden 500 Grm. Chloraluminium in solchen Portionen eingetragen, dass — ohne die Flüssigkeit zum Uebersteigen zu bringen — jedesmal eine heftige Salzsäureentwicklung stattfand. Die nun dunkelbraun und dickflüssig gewordene Masse wurde unter gutem Umrühren langsam in eine geräumige, theilweise mit verdünnter Salzsäure gefüllte Schale gegossen. Es trat dabei ein von Salzsäureentwicklung begleitetes heftiges Aufwallen ein, und die Temperatur stieg so hoch, dass die unverändert gebliebenen Antheile von Chloroform und Benzol vollkommen verdampften. Das an der Oberfläche sich sammelnde zähe Produkt wurde zur Entfernung von Chloraluminium noch mehrmals mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, nach möglichster Trennung von den wässrigen Auszügen in der offenen Schale auf dem Sandbad so lange erhitzt, bis das darin noch befindliche Wasser unter Aufschäumen ausgetrieben war, und schliesslich aus Glasretorten destillirt. Unterhalb 300° gingen nun etwa 10 Grm. rohes Diphenylmethan über, dann stieg das Thermometer rapide auf 350° und es destillirte Triphenylmethan als grüngelbes, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel, während eine schwarzbraune, in der Kälte glasig erstarrende Harzmasse zurückblieb. Durch wiederholte Destillation wurde das Triphenylmethan fast farblos und hieraus durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol ganz rein vom Schmp. 92·5° erhalten. Die Menge desselben betrug 125 Grm., so dass also aus je 100 Grm. Chloroform, 350 Grm. Benzol und 125 Grm. Chloraluminium 2·5 Grm. rohes Diphenylmethan und etwas mehr als 31 Grm. chemisch reines Triphenylmethan gewonnen wurden.

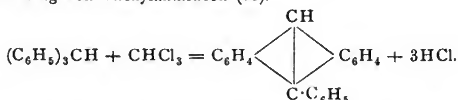
Das Triphenylmethan krystallisirt in mehreren physikalisch isomeren Formen; aus Alkohol in zwei Modifikationen des rhombischen Systems, einer stabilen (16)

Ber. 22, pag. 589. 60) D. R.-P. No. 48928 v. 12. Januar 1889; SCHULTZ, Chemie des Steinkohlentheers II, pag. 1187. 61) RENOUF, Ber. 16, pag. 1304. 62) O. FISCHER, Ber. 15. pag. 682 u. FISCHER u. SCHMIDT, Ber. 17, pag. 1889. 62a) NATHANSON u. MÜLLER, Ber. 22, pag. 1888. 63) O. FISCHER u. ZIEGLER, Ber. 13, pag. 671. 64) E. u. O. FISCHER, Ber. 12, pag. 802. 65) O. FISCHER, Ber. 15, pag. 683. 66) GRÄBE, Ber. 12, pag. 2241. 67) E. u. O. FISCHER, Ann. 194, pag. 272. 68) HOFMANN, J. 1862, pag. 349; E. u. O. FISCHER, Ann. 194, pag. 268. 69) O. FISCHER u. GREIFF, Ber. 13, pag. 670; O. FISCHER, Ber. 15, pag. 678. 70) Ber. 15, pag. 100; D. R.-P. No. 16710 v. 24. Febr. 1881; SCHULTZ, Chemie d. Steinkohlentheers Bd. I. pag. 353. 71) E. u. O. FISCHER, Ann. 194. pag. 242. 72) E. RENOUF, Ber. 16, pag. 1301. 73) A. W. HOFMANN u. GIRARD, Ber. 2, pag. 448; E. u. O. FISCHER, Ber. 12, pag. 2345; Ber. 15, pag. 100. 74) O. FISCHER, Ber. 14, pag. 2529; FISCHER u. GERMAN, Ber. 16, pag. 708. 74a) KERN, D. R.-P. 27032, Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, 23. Okt. 1882. 75) KÄSWURM, Ber. 19, pag. 747. 76) FISCHER u. KÖRNER, Ber. 16, pag. 2904. 77) HOFMANN, Ber. 6, pag. 361; E. u. O. FISCHER, Ber. 12, pag. 799; MICHLER, Ber. 9, pag. 400 u. 716; HOFMANN, Ber. 18, pag. 769. 78) WICHELHAUS, Ber. 14, pag. 1952; Ber. 16, pag. 2007 u. 3044. 79) O. FISCHER u. KÖRNER, Ber. 17, pag. 98. 80) HOFMANN, Ber. 18, pag. 769. 81) BÖSSNECK, Ber. 19, pag. 367. 82) HEUMANN u. WIERNIK, Ber. 20, pag. 2422. 83) Bad. Anilin- u. Sodafabrik, D. R.-P. No. 27032 und No. 45806. 84) D. R.-P. No. 29964; SCHULTZ, Chemie d. Steinkohlentheers Bd. I, pag. 424. 85) D. R.-P. No. 61815 v. 29. Mai 1891. 86) E. u. O. FISCHER, Ber. 11, pag. 2097; FISCHER u. GERMAN, Ber. 16, pag. 709. 87) NÖLTING, Ber. 24, pag. 3140.

und einer labilen (18). Die stabile krystallisirt in dünntafelförmigen Krystallen. Die Krystalle der labilen Form trüben sich bei 75° und gehen nach dem Schmelzen und Wiedererstarren in Krystalle der stabilen Form über (17).

Das Triphenylmethan schmilzt bei 92·5° und siedet von 358—359° bei 754 Millim. Druck (19). Es ist leicht löslich in Chloroform, Aether, heissem Alkohol, schwieriger in Ligroïn und Eisessig, schwer in kaltem Alkohol. In Benzol ist es leicht löslich und krystallisirt daraus mit einem Molekül Krystallbenzol, $C_{19}H_{16} + C_6H_6$. Diese Verbindung krystallisirt in hexagonalen Rhomboëdern (10a, 16), schmilzt bei 76°, verwittert schon an der Luft, indem sie Benzol verliert, das sie beim Erwärmen auf 80° vollends abgiebt (1), um dann bei 92·5° zu schmelzen. Mit Toluol geht das Triphenylmethan keine Verbindung ein. Aus Thiophen krystallisirt es mit einem Molekül Thiophen (19a).

Chloroform wirkt in Gegenwart von Aluminiumchlorid auf Triphenylmethan ein, unter Bildung von Phenylanthracen (20).



Durch 10stündiges Erhitzen gleicher Mengen Triphenylmethan und Aluminium chlorid mit 7·5 Thln. Benzol auf eine unterhalb 80° liegende Temperatur bildet sich ein Drittel Gewichtstheil Diphenylmethan (6). Während Natrium auf kochendes Triphenylmethan nicht einwirkt, löst sich Kalium schon bei 200° darin auf und bildet eine rothe, leicht veränderliche Kaliumverbindung des Kohlenwasserstoffs, welche im Kohlensäurestrom bei 200° Triphenylessigsäure bildet (21).

Findet die Kaliumeinwirkung bei einer Temperatur über 250° statt, so bildet sich ein Kohlenwasserstoff $C_{19}H_{14}$, den die Verfasser wohl irrthümlicherweise als Diphenylphenylenmethan, $C_6H_4{=}C(C_6H_5)_2$, auffassen, während er als Diphenylenphenylmethan, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!CHC_6H_5$, nach den Untersuchungen von HEMILIAN (22), E. und O. FISCHER (23) und MEYER und SAUL (24) zu betrachten ist. Pentachlorantimon wirkt auf Triphenylmethan bei 150—200° unter Bildung von Perchlormethan und Perchlorbenzol ein (25). Schwefel wirkt selbst bei stundenlangem Erhitzen auf 300° nicht ein (25a). Triphenylmethan zerfällt beim Erhitzen mit Jodwasserstofisäure und Phosphor auf 280° in Benzol und Toluol (25b).

Der Nachweis des Triphenylmethans ist nach einer von FISCHER angegebenen Methode mit den geringsten Mengen zu führen. Es genügt, einige Milligramm des Kohlenwasserstoffs in kalter, rauchender Salpetersäure zu lösen, den durch Wasserzusatz abgeschiedenen Nitrokörper mit Zinkstaub und Eisessig zu reduciren und die aus dem Filtrat mit Ammoniak abgeschiedene Base auf dem Platinblech mit einigen Tropfen Salzsäure vorsichtig zu erhitzen, um sofort eine prächtige Fuchsinreaction zu erhalten. Durch die spectroskopische Untersuchung der in Alkohol gelösten Proben wird jede Verwechslung mit anderen rothen Farbstoffen vermieden (23).

Triphenylmethantrisulfosäure, $C_{19}H_{13}(SO_3H)_3$, $CH(C_6H_4SO_3H)_3$, bildet sich beim Erwärmen des Triphenylmethans mit rauchender Schwefelsäure, während verdünnte Schwefelsäure ohne Einwirkung bleibt. Die Sulfosäure ist ebenso wie ihr Bariumsalz, $[CH(C_6H_4SO_3)_3]_2Ba_3 + 8H_2O$, in Wasser leicht

löslich. Beim Schmelzen der Sulfosäure mit Aetzkali bildet sich ein in feinen Nadeln krystallisirender, phenolartiger Körper, der an der Luft theilweise erstarrt. Die daraus dargestellte Acetylverbindung vom Schmp. 180° ist beständiger (1, 2).

m-Nitrotriphenylmethan, $C_{19}H_{15}NO_2$, $CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\(1)C_6H_4(3)NO_2\end{cases}$, bildet sich beim Stehenlassen einer Lösung von m-Nitrobenzaldehyd in Benzol mit etwa dem halben Volumen concentrirter Schwefelsäure (26).

Zur Isolirung des gebildeten Nitrotriphenylmethans wäscht man die von der Schwefelsäure getrennte Benzolschicht erst mit Sodalösung und dann zur Entfernung etwa noch vorhandenen Aldehyds mit Natriumbisulfit, trocknet mit Chlorcalcium und destillirt das Benzol ab.

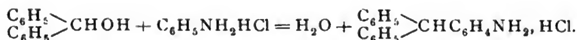
Das zurückbleibende Oel erstarrt nach einiger Zeit zu farblosen Krystallen, welche, abgepresst, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 90° schmelzen. Durch Oxydation entsteht das m-Nitrotriphenylcarbinol.

m-Amidotriphenylmethan, $C_{19}H_{17}N$, $CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\(1)C_6H_4(3)NH_2\end{cases}$, entsteht aus dem m-Nitrotriphenylmethan durch Reduction mittelst Zinkstaub in essigsaurer Lösung. Die so gebildete Base kann in Form ihres salzsauren Salzes durch concentirrte Salzsäure, worin sie schwer löslich ist, abgeschieden werden. Aus der verdünnten wässrigen Lösung des Salzes fällt durch Ammoniakzusatz die Base aus, die durch Umkrystallisiren aus Aether in kurzen, bei 120° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Durch geeignete Behandlung mit Amylnitrit entsteht daraus das Triphenylmethan. Durch Oxydation gewinnt man das m-Amidotriphenylcarbinol.

Acetyl-m-amidotriphenylmethan, $CH\cdot(C_6H_4NHCH_3CO)(C_6H_5)_2$, bildet sich beim Erwärmen des m-Amidotriphenylmethans mit Essigsäureanhydrid. Aus heisser, alkoholischer Lösung hinterbleibt es in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 115°.

p-Nitrotriphenylmethan, $C_{19}H_{15}NO_2$, $CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\(1)C_6H_4(4)NO_2\end{cases}$, wurde von Stolz gefunden, später von Tschacher nach Angaben von Baeyer (27) dargestellt durch Zusammenbringen von 5 Thln. p-Nitrobenzaldehyd, 20 Thln. Benzol und 20 Thln. Schwefelsäure. Man schüttelt häufig um und hebt nach 24 Stunden die Benzollösung ab, die wie beim m-Nitrotriphenylmethan weiter behandelt wird. Das p-Nitrotriphenylmethan krystallisirt aus Alkohol in prächtigen, weissen Blättchen und schmilzt bei 93°. Durch Einwirkung rauchender Salpetersäure bildet sich p-Trinitrotriphenylmethan (s. pag. 349), durch Chromsäure das entsprechende Carbinol.

p-Amidotriphenylmethan, $C_{19}H_{17}N$, $CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\(1)C_6H_4(4)NH_2\end{cases}$, erhält man durch mehrstündiges Erwärmen des Paranitrotriphenylmethans in alkoholischer Lösung mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad. Giesst man diese Lösung in Eiswasser, so krystallisirt das salzsaure p-Amidotriphenylmethan in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Durch Natronlaugezusatz scheidet sich die freie Base ab (27). Dieselbe Base war von Fischer und Roser (28) schon früher aufgefunden durch Digerirung von Benzhydrol (10 Thle.), salzsaurem Anilin (7 Thle.) und Chlorzink (8—10 Thle.) bei 140—150°, 18 Stunden lang:



$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}{>}CHOH + C_6H_5NH_2HCl = H_2O + \frac{C_6H_5}{C_6H_5}{>}CHC_6H_4NH_2, HCl.$$

Das Produkt wird zur Entfernung des Chlorzinks mit Wasser behandelt, darauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und dem festen Rückstand das überschüssige Benzhydrol durch Aether entzogen. Das zurückbleibende schwefelsaure p-Amidotriphenylmethan wird aus heissem, schwefelsäurehaltigen Wasser umkrystallisirt und aus den so erhaltenen perlmutterglänzenden, schmalen Blättchen durch kochende Natronlauge die freie Base abgeschieden. Auf Grund späterer Untersuchungen (29) wurde diese Base für die Ortho-Verbindung gehalten, dann aber durch genauen Vergleich mit der BAEYER'schen Para-Base (30) und aus ihren Oxydationsprodukten (30a) die völlige Identität beider festgestellt. --

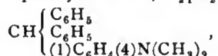
Das Paraamidotriphenylmethan ist eine schwache Base, löst sich in Aether und Alkohol und krystallisirt aus Ligroïn in kurzen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 83–84°. Aus Benzol krystallisirt es in grossen, glasglänzenden Prismen mit Krystallbenzol.

Aus der heissen, wässrigen, salzsauren Lösung der Base wird durch Platinchlorid das Platinsalz, $(C_{19}H_{17}N, HCl)_2 + PtCl_4$, als gelbes Krystallpulver gefällt, das in heissem Wasser schwer löslich ist. Die Thioharnstoffverbindung bildet schöne, weisse Nadeln vom Schmp. 123°.

Durch Erwärmen der freien Base mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade bildet sich das

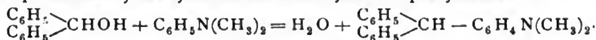
Acetylparamidotriphenylmethan, $CH(C_6H_4NHC_2H_3O)(C_6H_5)_2$. Es krystallisirt in grossen, zu Büscheln vereinigten Nadeln oder Prismen. Schmp. 167°. Durch Chromsäure wird daraus das Carbinol gebildet.

Dimethyl-p-amidotriphenylmethan, $C_{21}H_{21}N$,



$$CH\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ (1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2 \end{cases},$$

wurde zuerst von PAULY (31) aus Dimethylanilin und Benzophenonchlorid erhalten, jedoch von diesem als $C_{21}H_{19}N$, $C_6H_5N{<}\frac{CH_2}{CH_2}{>}C_{13}H_{10}$, oder als $\frac{C_6H_5}{CH_3}{>}N \cdot CH : C_{13}H_{10}$, angesehen, bis O. FISCHER (32) zeigte, dass die PAULY-sche Base identisch sei mit dem von ihm aus Benzhydrol, Dimethylanilin und Phosphorsäureanhydrid synthetisirten Dimethylamidotriphenylmethan:



$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}{>}CHOH + C_6H_5N(CH_3)_2 = H_2O + \frac{C_6H_5}{C_6H_5}{>}CH - C_6H_4N(CH_3)_2.$$

Zur Darstellung dieses Körpers erhitzte FISCHER ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen Benzhydrol und Base entweder mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink im Oelbade auf etwa 150° ca. 2–3 Stunden. Dann wurde mit Wasser aufgekocht, im Ueberschuss Natronlauge zugesetzt und mit Aether extrahirt. Der ätherischen Lösung werden nun die Basen mit concentrirter Salzsäure entzogen, während etwa nicht verbrauchtes Benzhydrol im Aether zurückbleibt. Das durch Alkali wieder abgeschiedene Basengemenge wird nun mit Wasserdampf behandelt, bis alles Dimethylanilin verflüchtigt ist. Der zurückbleibende, krystallinisch erstarrende Teig wird aus Alkohol umkrystallisirt.

DÖBNER und PETSCHOW erhielten dieselbe Base durch zehnstündiges Erhitzen von 10 Grm. Benzophenon, 13 Grm. Dimethylanilin und 10 Grm. Chlorzink im Rohr auf 180–190° (32a).

Das Dimethylamidotriphenylmethan krystallisirt in farblosen Nadeln oder glänzenden Prismen vom Schmp. 132°. Es löst sich ziemlich leicht in Aether, Ligroïn und Benzol, etwas schwerer in Alkohol, sehr leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es ist eine schwache, tertiäre Base, die sich nur mit den Mineralsäuren zu Salzen verbindet. Mit Oxydationsmitteln behandelt, giebt es keine färbenden Substanzen.

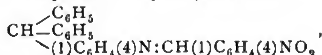
Das Platinchloriddoppelsalz, $2C_{21}H_{21}N, HCl + PtCl_4$, bildet gelbe, plattgedrückte Nadeln, die aus der heissen, alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes durch Platinchlorid ausfallen. In heissem Alkohol und Wasser schwer löslich.

Das Jodmethylat wird durch mehrstündiges Erhitzen der Basis in methylalkoholischer Lösung mit Jodmethyl auf 100° erhalten (32), oder auch aus dem Amidotriphenylmethan durch dieselbe Behandlung (28). Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bildet es bei 184—185° schmelzende Blättchen.



p-Benzylidenamidotriphenylmethan, $CH \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ (1)C_6H_4(4)N:CHC_6H_5 \end{cases}$, entsteht durch Erwärmen gleicher Moleküle p-Amidotriphenylmethan und Benzaldehyd auf dem Wasserbade. — Farblose Nädelchen, Schmp. 135—136° (30a).

p-Nitrobenzyliden-p-amidotriphenylmethan,



$$CH \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ (1)C_6H_4(4)N:CH(1)C_6H_4(4)NO_2 \end{cases},$$

entsteht aus p-Nitrobenzaldehyd und p-Amidotriphenylmethan. Glänzende, gelbe Nadeln, in Alkohol schwer löslich. Schmp. 126—127° (30a).

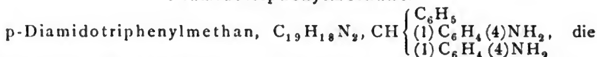
Orthooxybenzyliden-p-amidotriphenylmethan,



$$CH \begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ (1)C_6H_4(4)N:CH(1)C_6H_4(2)OH \end{cases}.$$

Aus p-Amidotriphenylmethan und Salicylaldehyd. Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 138° (30a).

Diamidotriphenylmethane.



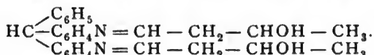
p-Diamidotriphenylmethan, $C_{19}H_{18}N_2$, $CH \begin{cases} C_6H_5 \\ (1)C_6H_4(4)NH_2 \\ (1)C_6H_4(4)NH_2 \end{cases}$, die Stammsubstanz des Malachitgrüns (s. LADENBURG, Bd. IV, pag. 45) wurde im Jahre 1878 von BÖTTINGER (33) aufgefunden durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Anilin in zugeschmolzenen Röhren, mit oder ohne Anwendung von Zinkstaub.

Bei dieser Reaction scheint sich zunächst ein Körper $C_6H_5CH{NHC_6H_5 \atop NHC_6H_5}$ zu bilden, durch dessen Umlagerung erst das Diamidotriphenylmethan, $C_6H_5CH{C_6H_4NH_2 \atop C_6H_4NH_2}$, entsteht, ähnlich wie Hydrazobenzol in Benzidin übergeht. Zur Darstellung des Diamidotriphenylmethans eignet sich die von O. FISCHER angegebene Methode aus Benzaldehyd, schwefelsaurem Anilin und Chlorzink, $C_7H_6O + 2C_6H_5NH_2 = C_{19}H_{18}N_2 + H_2O$ (34). 10 Thle. Benzaldehyd (1 Mol.) werden mit 28 Thln. schwefelsauren Anilins (1 Mol.) und etwa 20 Thln. Chlorzink in einer Schale unter Hinzufügung von etwas Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zu einem homogenen Brei zerrieben und nun in einer Flasche unter Umschütteln mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis der Aldehydgeruch nur schwach ist. Man kocht nun mit verdünnter Schwefelsäure so lange aus, bis die letzten Spuren von Aldehyd abgetrieben sind, verdünnt dann die kalte, saure Lösung stark mit Wasser, wobei sich gewöhnlich etwas Harz abscheidet, und fällt das rohe Diamidotriphenylmethan mit überschüssigem Alkali oder Ammoniak. Die Ausbeute beträgt ca. 80%. Die fast farblosen Flocken der Base werden nach längerem Stehen krystallinisch und hart.

MAZZARA modificirt die FISCHER'sche Methode, indem er Bittermandelöl und Anilin mit rauchender Salzsäure einige Stunden am Rückflusskühler kocht (35). Durch Reduction des Diamidotriphenylcarbinols mit Zinkstaub und Salzsäure bildet sich auch die Base (36). Ebenfalls durch Erhitzen von Benzylidenanilin und salzsaurem Anilin auf 110° (37). — Das Diamidotriphenylmethan krystallisirt

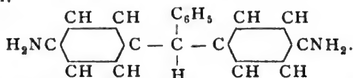
aus Aether in farblosen, zusammengehäuften, oft kugeligen Aggregaten, die bei 139° schmelzen (34). In Aether, Alkohol, Chloroform und Ligroïn leicht, in Wasser schwer löslich. Aus Benzol krystallisirt es mit einem Molekül Krystallbenzol, $C_{19}H_{18}N_2 + C_6H_6$, in grossen Krystallen (Prismen mit aufgesetzten Pyramiden) und eignet sich diese ziemlich schwer lösliche Verbindung zur Reinigung der Base. Die Benzolverbindung schmilzt bei etwa 106°; bei 110° verliert sie ihr Benzol völlig. Die so erhaltene glasige Masse schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 139°. Das Diamidotriphenylmethan ist eine schwache, zweisäurige, primäre Base, das schwefelsaure Salz ist in absolutem Alkohol schwer löslich. Bei der Oxydation wird ein violetter Farbstoff gebildet (33) (s. LADENBURG, Bd. IV, pag. 45).

Durch Einwirkung von Aldol in der Kälte entsteht eine Leukobase (38):



$$HC\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_4N = CH - CH_2 - CHOH - CH_3. \\ C_6H_4N = CH - CH_2 - CHOH - CH_3 \end{cases}$$

Die Diazoverbindung des Diamidotriphenylmethans liefert beim Kochen mit Alkohol Triphenylmethan (34), beim Kochen mit Wasser Dioxytriphenylmethan (s. dort), welches letztere auch durch Reduction des Dioxytriphenylcarbinols entsteht und seiner Constitution nach als Para-Verbindung erkannt ist. Daraus folgt für das Diamidotriphenylmethan dieselbe Stellung der Amidogruppen zum Brückenkohlenstoff:



Das Platinsalz, $C_{19}H_{18}N_2, 2HCl + PtCl_4$, scheidet sich aus alkoholischer Lösung auf Aetherzusatz ab. Es bildet fleischfarbene Flocken, in Alkohol und Wasser leicht löslich (34).

Beim mehrstündigen Erhitzen der Base mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung, auf 110° bildet sich das Jodmethylat des Tetramethyldiamidotriphenylmethan, $C_{25}H_{32}N_2J_2$. Es krystallisirt in sternförmig gruppirten, in Wasser leicht löslichen farblosen Blättchen oder Nadeln, die bei 218—222° schmelzen. Hierbei entweicht gleichzeitig Jodmethyl und es bleibt das freie Tetramethyldiamidotriphenylmethan vom Schmelzpunkt 102° zurück (34).

Tetramethyldi-p-amidotriphenylmethan (Leukomalachitgrün, Leukobittermandelgrünöl), $C_{23}H_{26}N_2$, $CH\begin{cases} C_6H_5 \\ (1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2 \\ (1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2 \end{cases}$, von O. FISCHER aus Benzaldehyd, Benzoylchlorid oder Benzalchlorid mit Dimethylanilin und Zinkchlorid erhalten (39): $C_6H_5C{\scriptsize\begin{matrix} =O \\ -H \end{matrix}} + 2C_6H_5N(CH_3)_2 = C_{23}H_{26}N_2 + H_2O$. Aus Diamidotriphenylmethan durch Jodmethyl (39). Durch Reduction des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols mit Zinkstaub und Salzsäure (40). Durch Condensation von Phenylglyoxylsäure mit Dimethylanilin und Chlorzink (41, 42). NENCKI verwendet dieselben Reagentien wie FISCHER, nur statt Zinkchlorid Phosphoroxychlorid (43).

Zur Darstellung eignet sich das FISCHER'sche und das NENCKI'sche Verfahren. — In einer Porcellanschale werden 10 Thle. Bittermandelöl und 25 Thle. Dimethylanilin unter sorgfältigem Umrühren nach und nach mit 20—25 Thln. trockenen Chlorzinks versetzt. Nachdem die erste Einwirkung vorüber ist, erwärmt man noch längere Zeit auf dem Wasserbad und setzt schliesslich dem zähe werdenden Gemisch etwas Wasser hinzu. Wenn der Geruch nach dem Aldehyd

nur noch schwach ist und eine Probe sich in Salzsäure vollkommen löst, so wird mit dem Erhitzen aufgehört und die nicht angegriffenen Rohmaterialien durch einen Dampfstrom abgetrieben. Es bleibt dann die gebildete Leukobase als fester Körper zurück, der leicht abgehoben werden kann. Ausbeute 90 %. Zur Reinigung wird aus Alkohol umkrystallisirt (39).

NENCKI erwärmt 40 Grm. Benzaldehyd, 100 Grm. Dimethylanilin und 40 Grm. 93 % Alkohol in einem 2 Liter-Kolben mit Rückflusskühler und lässt allmählich durch einen Scheidetrichter 65 Grm. Phosphoroxychlorid einfliessen. Das Reactionsprodukt erwärmt er noch 1/2 Stunde auf dem Wasserbade, löst es in Wasser, filtrirt und fällt die Base durch Natronlauge aus (43).

Die Base ist leicht löslich in Aether, Benzol und Toluol, etwas schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser. Sie bildet bei der Krystallisation drei verschiedene, physikalisch isomere Modifikationen (44). Die eine derselben bildet nadelförmige zu Büscheln vereinigte Krystalle vom Schmp. 102°, welche dem monosymmetrischen oder asymmetrischen System angehören, die zweite Form bildet blätterförmige, häufig zu Zwillingen verwachsene Krystalle des asymmetrischen Systems vom Schmp. 93—94°, die dritte krystallisirt in feinstrahligen Sphaerokrystallen, deren Schmp. noch niedriger liegt, bisher aber noch nicht genau bestimmt ist. Krystalle aller drei Modifikationen erhält man, wenn die geschmolzene Substanz bei einer Temperatur von 70—80° langsam erstarrt. — In kleinen Portionen (2—3 Grm.) destillirt die Base unzersetzt, in grösseren tritt theilweise Verkohlung ein. Sie ist eine starke zweisäurige Base. Durch oxydirende Agentien, wie Braunstein in verdünnter saurer Lösung, oder besonders durch Chloranil in verdünntem Alkohol gelöst, bildet sich das schöne Bittermandelgrünöl (s. LADENBURG, Band IV. pag. 46).

Salpetersäure bildet ein Hexanitroderivat, $C_{23}H_{20}(NO_2)_6N_2$ (Schmp. 200°), Schwefelsäure ein Gemenge mehrerer Sulfosäuren; durch Bromeinwirkung konnte keine krystallisirte Verbindung erhalten werden.

Zweifach salzsaures Salz, $C_{23}H_{26}N_2 + 2HCl$, wird in farblosen, hygroskopischen Nadeln erhalten, wenn man die Lösung der Base in wenig concentrirter Salzsäure mit Alkohol versetzt und bis zur beginnenden Trübung Aether hinzufügt. Nach einiger Zeit krystallisirt das Salz aus. Dieses zerlegt sich nun schon in wässriger verdünnter Lösung in Salzsäure und das einfach saure Salz; vollkommen findet diese Spaltung beim Erhitzen auf 100° statt.

Das Platinsalz, $C_{23}H_{26}N_2, 2HCl + PtCl_4$, scheidet sich aus alkoholischer Lösung mit gelbgrüner Farbe ab.

Das Goldsalz, $C_{23}H_{26}N_2, 2HCl + 2AuCl_3$, ist ein schwach gelber, flockig krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol, oxydirt sich leicht.

Pikrat, $C_{23}H_{26}N_2 + 2C_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt aus ätherischer Lösung der Base durch Pikrinsäurelösung; krystallisirt in gelblichgrünen Krystallen aus Alkohol. In Aether und Wasser fast unlöslich.

Das Jodmethylat, $C_{23}H_{26}N_2, 2CH_3J$, entsteht durch mehrstündiges Erhitzen der Base in Holzgeistlösung mit überschüssigem Jodmethyl auf 100—110°. Es werden dadurch zwei Moleküle Jodmethyl addirt und ist diese Verbindung mit der aus Diamidotriphenylmethan und Jodmethyl gewonnenen identisch, s. pag. 345 (39).

Teträthyldi-p-amidotriphenylmethan, $C_{27}H_{34}N_2$, $C_6H_5CH[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$. Aus Benzaldehyd, Diäthylanilin und Chlorzink bei ca. 130°. Durch Reduction des Tetrāthyldiamidotriphenylcarbinols (Brillantgrün) mit Zinkstaub und Salzsäure in wässriger Lösung. Das entstandene schwerlösliche Chlorzinkdoppelsalz wird durch Natronlauge zerlegt. Die Base krystallisirt in grossen, glasglänzenden Nadeln aus verdünntem Alkohol, sie schmilzt bei 62°, ist in

Aether, Alkohol, Benzol leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Mit Säuren verbindet sie sich zu farblosen, löslichen Salzen. Oxydirende Agentien bilden die Farbbase wieder.

Das Platinsalz, $C_{27}H_{34}N_2$, $2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$, eine farblose, krystallinische Verbindung verliert das Wasser erst beim längeren Erhitzen auf 120°, erleidet dabei aber zugleich eine tiefergehende Zersetzung (45).

Diphenyldiamidotriphenylmethan, $C_{31}H_{26}N_2$, $C_6H_5 \cdot CH(C_6H_4NH C_6H_5)_2$. Aus Benzotrichlorid, Diphenylamin und Chlorzink. Körniges Pulver, schmilzt unter vorherigem Erweichen gegen 170°. Löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Aceton, Alkohol, unlöslich in Wasser. Verwandelt sich schon an der Luft in das Carbinol (46).

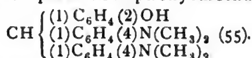
Diäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan, $C_{37}H_{38}N_2$, $C_6H_5CH [C_6H_4N(C_2H_5)(CH_2C_6H_5)]_2$. Aus Aethylbenzylanilin, Benzaldehyd und Chlorzink oder Schwefelsäure. Aus Aceton bildet es weisse Nädelchen vom Schmp. 115—116°. Beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure bildet sich ein Gemenge leicht löslicher Di- und Trisulfosäuren. Durch Oxydation dieser mit Bleisuperoxyd intensiv grün gefärbte Farbstoffsulfosäuren (59).

Tetramethyldiamidodiphenyl-p-Chlorphenylmethan, $C_{23}H_{25}ClN_2$, $C_6H_4ClCH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Aus Parachlorbenzaldehyd, Dimethylanilin nnd Zinkchlorid. Die Reaction wird durch Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Ausbeute ca. 90%. Die Base krystallisirt aus Alkohol in farblosen, concentrisch gruppirten Nädelchen und schmilzt unter Grünfärbung bei 142—143°; in Benzol sehr leicht löslich, weniger in Aether und Alkohol, unlöslich in Wasser. Die mit den Mineralsäuren gebildeten Salze sind farblos und in Wasser sehr leicht löslich. Oxalsäure und Pikrinsäure geben in ätherischer Lösung Niederschläge. Das in Wasser leicht lösliche Platinsalz, $C_{23}H_{25}N_2Cl$, $2HClPtCl_4$, ist gelb krystallinisch. Durch Oxydation bildet sich sehr leicht die Farbbase (47).

Teträthyldiamidodiphenyl-p-Chlorphenylmethan, $C_{27}H_{33}ClN_2$, $C_6H_4Cl \cdot CH[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$. Durch Erhitzen von Parachlorbenzaldehyd, Diäthylanilin und entwässerter Oxalsäure auf 110—115° im Oelbad. Aus Alkohol umkrystallisirt liegt der Schmp. bei 110°. Krystallform und Löslichkeitsverhältniss wie die Methylbase, oxydirt sich aber nicht so leicht (47).

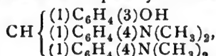
Tetramethyldiamidodiphenyl-p-Oxymethyloxyphenylmethan, $C_{24}H_{28}N_2O_2$, $C_6H_3(OCH_3 \cdot OH)CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Aus Vanillin, Dimethylanilin und Chlorzink. Aus Aether erhält man schwach rosa gefärbte Krystalle vom Schmp. 135—136° (49).

o-Oxytetramethyldi-p-amidotriphenylmethan, $C_{23}H_{26}N_2O$,



Aus Salicylaldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink. Ausbeute fast quantitativ. Farblose Krystallrosetten, aus Benzollösung durch Ligroïn gefällt. Schmp. 127—128°. Die Verbindung ist gleichzeitig Base und Phenol. Die Salze krystallisiren. Die Acetylverbindung schmilzt bei 144°.

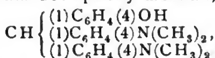
m-Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan, $C_{23}H_{26}N_2O$,



wird dargestellt durch Condensation von m-Nitrobenzaldehyd mit tertiären aromatischen Aminen (51), Reduction und Ueberführung der Amidobasen in die

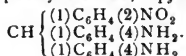
entsprechen den Oxyverbindungen mittelst salpetriger Säure, oder indem man direkt Metaoxybenzaldehyd mit tertiären aromatischen Aminen condensirt. Durch Oxydation mittelst Superoxyden werden die zugehörigen Farbstoffe daraus gewonnen. Statt der Methylgruppen hat man eine äusserst grosse Anzahl anderer Substituenten eingeführt (55 a).

p-Oxytetramethyldiamidotriphenylmethan, $C_{23}H_{26}N_2O$,



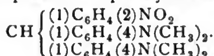
Aus Paraoxybenzaldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink. Aus Alkohol scheiden sich glänzende, concentrisch geordnete Krystalle aus vom Schmp. 163°. In Benzol leicht löslich, sehr schwer in Ligroïn. Durch Natronlauge bilden sich wasserlösliche Alkalisalze. Es ist zugleich Phenol wie Base. Die Acetylverbindung $C_{23}H_{25}N_2O \cdot C_2H_3O$, schmilzt bei 146°. Bei der Oxydation giebt die Base eine violettrothe Färbung zum Unterschied von der o-Oxytetramethyldi-p-amidotriphenylmethanverbindung, die dadurch grün gefärbt wird (55).

o-Nitrodi-p-amidotriphenylmethan, $C_{19}H_{17}N_3O_2$,



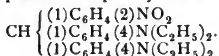
Durch zehnstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade von Orthonitrobenzaldehyd, schwefelsaurem Anilin und Chlorzink. Gelbrote Krystallmasse von undeutlichem Habitus, aus Benzollösung. Durch Reduction entsteht ein Triamidotriphenylmethan (48).

o-Nitrotetramethyldi-p-amidotriphenylmethan, $C_{23}H_{25}N_3O_2$,



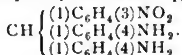
1 Thl. Orthonitrobenzaldehyd wird mit dem 3—4 fachen Gewicht Dimenthylanilin unter allmählichem Zusatz von 1 Thl. Chlorzink auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse muss stets gut durcheinander gerührt werden. Es entsteht so eine halbfeste braungelbe Schmelze, die mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf durchgekocht wird. So erhält man das Reactionsprodukt als gelbes Pulver, das nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol in goldgelben, monoklinen Prismen (49) krystallisirt. Schmp. 159—160°. In Benzol leicht löslich, in Alkohol schwerer, unlöslich in Wasser. Verbindet sich nicht mit Benzol. Durch Bleisuperoxydzusatz in saurer Lösung entsteht die Farbbase. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure die Triamidoverbindung (49).

o-Nitroteträthyldi-p-amidotriphenylmethan, $C_{27}H_{33}N_3O_2$,



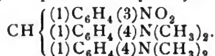
Aus Orthonitrobenzaldehyd, Diäthylanilin und Clorcalcium oder Oxalsäure. Trikline Krystalle aus Benzol-Alkohol, von der Farbe des Kaliumbichromats. Schmp. 109—110°. Durch Reduction bildet sich die Amidobase (49). Durch Oxydationsmittel geht es in ein blaues Grün über.

m-Nitrodi-p-amidotriphenylmethan, $C_{19}H_{17}N_3O_2$,



Aus m-Nitrobenzaldehyd, salzsaurem Anilin und Chlorzink. Krystallisirt aus Aether bei Zusatz von Ligroïn in lichtgelb gefärbten Krystalldrusen. Schmp. 136°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, schwerer in Benzol, mit dem es sich verbindet zu $C_{18}H_{17}N_3O_2$, C_6H_6, citronengelbe Krystalle, vom Schmp. 81°, die bei 110—120° ihr ganzes Benzol verlieren. Durch Reduction bildet sich Pseudoleukanilin. — Beim Erhitzen mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung auf 110—115° bildet sich das Jodmethylat des Metanitrotetramethyldiamidotriphenylmethans, $C_{23}H_{25}N_3O_2$, $2CH_3J$. Es bildet glänzende Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind und aus Alkohol umkrystallisirt bei 225° schmelzen. Bei längerem Erhitzen auf 200° verliert die Verbindung alles Jodmethyl. Durch Oxydation bildet sich Metanitrobittermandelölgrün (50).

m-Nitrotetramethyldi-p-amidotriphenylmethan, $C_{23}H_{25}N_3O_2$,



$$CH\begin{cases}(1)C_6H_4(3)NO_2\\(1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2.\\(1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2\end{cases}$$

Durch Condensation von m-Nitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin unter Chlorzinkzusatz bei Wasserbadtemperatur. Ziemlich schwer löslich in Aether und Alkohol, leicht in Benzol. Scheidet sich aus Alkohol in gelben Prismen ab, aus Benzol in goldgelben Nadeln. Der Schmp. liegt bei 152°. Seine Salze sind farblos. Mit Braunstein in saurer Lösung oxydirt, bildet sich m-Nitrobittermandelölgrün. Das Jodmethylat ist identisch mit der aus Metanitrodiamidotriphenylmethan und Jodmethyl gewonnenen Verbindung, s. oben (51).

p-Trinitrotriphenylmethan, $C_{19}H_{13}N_3O_6$, $CH\begin{cases}(1)C_6H_4(4)NO_2\\(1)C_6H_4(4)NO_2,\\(1)C_6H_4(4)NO_2\end{cases}$ entsteht durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Triphenylmethan. — Gelbe Krystallschuppen, Schmp. 206—207°. In Alkohol sehr schwer löslich, wird am besten aus Benzol oder Eisessig umkrystallisirt. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entsteht Paraleukanilin. Durch Oxydation bildet sich Trinitrotriphenylcarbinol (51 a).

p-Nitrodiamidotriphenylmethan, $C_{19}H_{17}N_3O_2$, $CH\begin{cases}(1)C_6H_4(4)NO_2\\(1)C_6H_4(4)NH_2.\\(1)C_6H_4(4)NH_2\end{cases}$

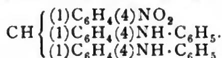
Aus Paranitrobenzaldehyd, schwefelsaurem Anilin und Chlorzink (52). Durch Einwirkung von Salpeter auf eine Lösung von Diamidotriphenylmethan in concentrirter Schwefelsäure (53). Aus Paranitrobenzylidenchlorid oder den sich davon ableitenden ätherartigen Verbindungen mit Anilin (54).

20 Thle. Paranitrobenzylidenchlorid gelöst in 30—40 Thln. Benzol oder Alkohol lässt man auf 19 Thle. Anilin einige Stunden bei Wasserbadtemperatur einwirken. Nach dieser Zeit destillirt man das Lösungsmittel ab, zieht den Rückstand mit Wasser aus, filtrit von harzigen Bestandteilen und fällt aus dem Filtrat die Nitroleukobasen durch Zusatz eines Alkalis.

Die Base bildet citronengelbe Flocken, die sich in Säuren zu farblosen Salzen auflösen. Sie ist leichtlöslich in Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser. Sie schmilzt unter Wasser zu einer braungelben harzigen Masse, die beim Erkalten spröde wird. Mit Benzol und Toluol bildet sie krystallisirende Verbindungen; so scheidet sich die Toluolverbindung in prächtigen gelbroten, flächenreichen Krystallen ab. Beim langsamen Verdunsten bilden sich auch granatrote, glänzende Krystalle. Die gepulverte Substanz verliert Toluol schon an der Luft, beim Erhitzen entweicht alles. Beim Erhitzen mit Eisenchlorür auf 170° wird Pararosanilin gebildet.

Die Salze krystallisiren meist sehr schön. Das salzsaure Salz, $C_{19}H_{17}N_3O_2 + 2HCl$, in seideglänzenden, concentrisch angeordneten Nadeln oder in rosettenförmigen Krystallaggregaten, in Wasser leicht löslich, in absolutem Alkohol und concentrirter Salzsäure schwer löslich. Das schwefelsaure Salz scheidet sich in sternförmig gruppirten Nadeln ab, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das undeutlich krystallisirende Platinsalz ist in Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure schwer löslich.

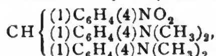
p-Nitrodiphenyldiamidotriphenylmethan, $C_{31}H_{25}N_3O_2$,



$$CH\begin{cases}(1)C_6H_4(4)NO_2\\(1)C_6H_4(4)NH\cdot C_6H_5\\(1)C_6H_4(4)NH\cdot C_6H_5\end{cases}.$$

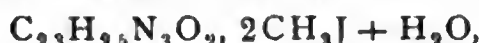
Durch Erhitzen eines Gemisches von p-Nitrobenzaldehyd, Diphenylamin und Chlorzink auf 100°. Das Condensationsprodukt bleibt nach dem Auskochen mit verdünnter Salzsäure als grünlichgelbe Masse zurück. Durch Reduction mit Zinnchlorür bildet sich das p-Amidodiphenyldiamidotriphenylmethan (54a).

p-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan, $C_{23}H_{25}N_3O_2$,



$$CH\begin{cases}(1)C_6H_4(4)NO_2\\(1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2\\(1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2\end{cases},$$

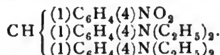
bildet das Condensationsprodukt aus Paranitrobenzaldehyd, Dimethylanilin und Chlorzink (55). Bindschedler und Busch erhielten es durch Nitriren der Leukobase des Bittermandelölgrüns (56). Die Verbindung schmilzt bei 176—177° zu einer gelben Flüssigkeit. Sie krystallisirt in goldgelben Blättern, schwer löslich in Alkohol, sowohl wie in Ligroïn; unlöslich in Wasser. In Säuren löst sie sich leicht auf. Durch Reduction mit Zinkstaub bildet sich Tetramethylparaleukanilin, durch Oxydation mit Braunstein in schwefelsaurer Lösung p-Nitrobittermandelölgrün. — Das Jodmethylat, auf die gewöhnliche Weise dargestellt, krystallisirt aus Wasser in schwachgefärbten kleinen Nadeln, die häufig zu warzenförmigen Aggregaten zusammengewachsen sind. Es hat die Formel:



$$C_{23}H_{25}N_3O_2,\ 2CH_3J + H_2O,$$

ist in absolutem Alkohol unlöslich, und schmilzt gegen 220° unter Verlust von Jodmethyl, wobei es sich in eine grüne, harzige Masse umwandelt (55).

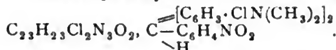
p-Nitroteträthyldiamidotriphenylmethan, $C_{27}H_{33}N_3O_2$,



$$CH\begin{cases}(1)C_6H_4(4)NO_2\\(1)C_6H_4(4)N(C_2H_5)_2\\(1)C_6H_4(4)N(C_2H_5)_2\end{cases}.$$

Durch Condensation von Paranitrobenzaldehyd und Diäthylanilin mittelst Chlorzink. Die Base schmilzt bei 113°. Aus Alkohol krystallisirt sie in derben Nadeln des monoklinen Systems (47a). Durch Reduction mit Zinkstaub in salzsaurer Lösung bildet sich Teträthylparaleukanilin; bei der Oxydation in alkoholischer Lösung mit Chloranil entsteht ein schöner, gelbgrüner Farbstoff. An der Luft ist die Leukobase beständig (47).

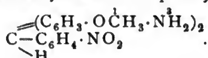
Nitrophenyl-m-Dichlortetramethyldiamidodiphenylmethan,



$$C_{23}H_{23}Cl_2N_3O_2,\ C\begin{cases}[C_6H_3\cdot ClN(CH_3)_2]_2\\C_6H_4NO_2\\H\end{cases}.$$

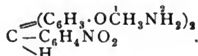
Aus Dimethyl-m-chloranilin, p-Nitrobenzaldehyd, Chlorzink und Salzsäure. Die durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigte Base bildet citronengelbe, bei 208° schmelzende Blättchen. Das Pikrat schmilzt bei 189°. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht die Amidobase: $C_{23}H_{25}N_3Cl_2$ (57).

Nitrophenyl-m-Dioxymethyldiamidodiphenylmethan, $C_{21}H_{21}N_3O_4$,

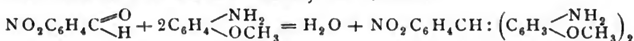


Aus m-Anisidin und p-Nitrobenzaldehyd, mit oder ohne Chlorzinkzusatz. Gelbbraune, matte Blättchen. Schmp. 189° (57). Die durch Reduction daraus erhaltene Leukobase färbt sich an der Luft blauviolett.

Nitrophenyl-o-Dioxymethyldiamidodiphenylmethan, $C_{21}H_{21}N_3O_4$,



Aus o-Anisidin und Paranitrobenzaldehyd mit Chlorzink.

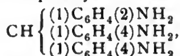


Aus Benzol scheidet sich die Benzolverbindung in goldglänzenden, sternförmig vereinigten Nadeln ab. Sie schmilzt bei 107—108° und ist in Ligroïn schwer löslich. Die Verbindung löst sich, mit Säuren erwärmt, unter Entweichen von Benzol, zu farblosen Salzen auf. Das salzsaure Salz erhält man aus verdünnter heisser Salzsäure in hübschen, büschelförmig vereinigten Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Die durch Reduction erhaltene Amido-Leukobase, das Leukanisidin, färbt sich an der Luft prachtvoll rothviolett (58).

p-Nitrodiäthyldibenzyldiamidotriphenylmethan, $C_{37}H_{37}N_3O_2$, $C_6H_4NO_2 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)(CH_2C_6H_5)]_2$. Aus p-Nitrobenzaldehyd und Aethylbenzylanilin. Gelbe Nadeln, aus welchen sich durch Reduction, Sulfurirung und Oxydation »Säureviolett« (Sulfosäuren des p-Amidodiäthyldibenzyldiamidotriphenylcarbinol) bildet (59).

Ein Verfahren zur Darstellung von unsymmetrisch substituirten Diamidotriphenylmethanderivaten und von Sulfosäuren derselben ist den Farbenfabriken, vorm. Fried. BAYER & Co., patentirt (60).

o-Amido-di-p-amidotriphenylmethan: o-Leukanilin, $C_{19}H_{19}N_3$,



wurde durch 10stündiges Erwärmen von Orthonitrobenzaldehyd mit schwefelsaurem Anilin bei Gegenwart von Chlorzink dargestellt, indem das so entstandene o-Nitro-di-p-amidotriphenylmethan mittels Zinkstaub in salzsaurer Lösung reducirt wurde (61). Aus Alkohol krystallisirt die freie Leukobase in schwach bräunlich gefärbten Kryställchen vom Schmp. 165°. Durch oxydirende Mittel, wie Chloranil oder Arsensäure werden braune Farbstoffe gebildet.

Das salzsaure Salz, $C_{19}H_{19}N_3 + 3HCl$, ist leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure und scheidet sich daraus in farblosen, meist strahlig gruppirten, prächtigen Nadeln ab. Das Platindoppelsalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das Oxalat ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Das Sulfat krystallisirt in sehr kleinen, farblosen, quadratischen Tafeln, in Wasser leicht löslich, in Alkohol löst es sich sehr schwer. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung.

o-Amidotetramethyldi-p-Amidotriphenylmethan, o-Tetramethylleukanilin, $C_{23}H_{27}N_3$, $CH\begin{cases}(1)C_6H_4(2)NH_2\\(1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2\\(1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2\end{cases}$. 1 Thl. Orthonitrobenzaldehyd wird mit dem 3—4fachen Gewicht Dimethylanilin unter allmählichem

Zusatz von 1 Thl. Chlorzink auf dem Wasserbade erwärmt. Das so erhaltene o-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan wird mit Zinkstaub und Salzsäure reducirt, und die durch starkes Ammoniak in Freiheit gesetzte Leukobase mit Benzol ausgeschüttelt. Daraus scheidet sich die Benzolverbindung in farblosen Krystallen ab, deren Schmp. 134—135° ist (62).

NATHANSON und MÜLLER (62a) geben an, das o-Tetramethylleukanilin aus Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Anilin und concentrirter Salzsäure erhalten zu haben, während NÖLTING (87) nach seinen Angaben hierbei zum Para-Tetramethylleukanilin gelangte. — Schmelzpunkt der freien Base aus verdünntem Alkohol 65°. Kleine, weisse Nadeln. Analysirte Salze: $C_{23}H_{27}N_3 \cdot 2HCl$; $C_{23}H_{27}N_3 \cdot H_2PtCl_6$; $C_{23}H_{27}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$. Durch Erhitzen mit Benzoësäureanhydrid auf 150° entsteht die Benzoylverbindung $CH\begin{cases} C_6H_4NH(C_7H_5O) \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{cases}$. Schmp. 120°. Beim Erwärmen mit Jodmethyl und Holzgeist 4 Stunden auf 120° entsteht das Jodmethylat $CH(C_6H_4N(CH_3)_3J)_3$. Schmp. 172° (62a).

Durch Oxydation mit Chloranil in alkoholischer Lösung erscheint eine sehr schöne blaue Färbung, durch syrupförmige Arsensäure bei 130—150° eine rothbraune Färbung (Chrysanilinfarbstoff) (62).

Hexamethylleukanilinmethyljodid, $C_{28}H_{40}N_3J_3$, $CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_3 3CH_3J$. Durch Einwirkung von überschüssigem Jodmethyl in Methylalkohollösung bei 100° auf o-Leukanilin (61). Amorphe, gelblichrothe Masse, leicht löslich in Alkohol.

Das Platinsalz, $(C_{28}H_{40}N_3Cl_3)_2PtCl_4$, bildet in Wasser leicht lösliche gelbe Flocken, die in Alkohol schwerer löslich sind.

o-Acetyltetramethylleukanilin, $C_{25}H_{29}N_3O$. Bildet sich beim zweistündigen Erhitzen des Tetramethylleukanilins mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge die Acetylverbindung abgeschieden, welche mit Benzol aufgenommen wird. Daraus scheidet sich die bei 186° schmelzende Acetylverbindung in diamantglänzenden Krystallen ab (62). Durch Oxydation mit Superoxyden in saurer Lösung bildet sich zuerst das schön grüne Acetamidobenzaldehydgrün. Dieses zersetzt sich aber leicht beim Erwärmen, indem die Acetylgruppe eliminirt und die Methangruppe in Carbinol umgewandelt wird, wodurch das Amidotetramethyldiamidotriphenylcarbinol, $C_{23}H_{27}N_3O$, ein prächtig blaugrüner Farbstoff, entsteht.

Teträthylleukanilin, Orthoamidoteträthyldi-p-amidotriphenylmethan, $C_{27}H_{35}N_3$, $CHC_6H_4NH_2[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$. Aus Orthonitrobenzaldehyd, Diäthylanilin und entwässerter Oxalsäure (letztere als wasserentziehendes Mittel) und darauffolgender Reduction. Die Base krystallisirt aus Benzol in schönen, kugligen, aus weissen Nadeln zusammengesetzten Aggregaten. Schmelzpunkt 136°. Bei der Oxydation verhält sie sich der Methylverbindung analog (62).

m-Amido-di-p-amidotriphenylmethan, $C_{19}H_{19}N_3$, $CH\begin{cases} (1)C_6H_4(3)NH_2 \\ (1)C_6H_4(4)NH_2 \\ (1)C_6H_4(4)NH_2 \end{cases}$, auch Pseudoleukanilin genannt. Durch 20stündiges Digeriren von Nitrobenzaldehyd mit salzsaurem Anilin und Chlorzink bei 100° und Reduction des so dargestellten m-Nitrodiamidotriphenylmethans mit Zinkstaub und concentrirter Salzsäure (63). Aus der salzsauren Lösung wird die Leukobase durch Ammoniak ausgefällt. Sie schmilzt bei 150°. Aus Benzol krystallisirt sie mit 1 Mol. Benzol und schmilzt bei 145°. Die freie Base krystallisirt in linsengrossen, diamantglänzenden, vollständig farblosen Rosetten, die sich schwer in Ligroïn, leicht in Alkohol lösen.

Das Platinsalz, $2(C_{19}H_{19}N_3, 3HCl) + 3PtCl_4$, fällt aus sehr concentrirter, wässriger Lösung als krystallinischer Niederschlag. In Aether ist es schwer löslich, in Alkohol löst es sich leichter.

Bei der Oxydation, z. B. beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wird aus dem Pseudoleukanilin ein in Alkohol und Wasser leicht löslicher violetter Farbstoff gebildet. Hierdurch lässt sich das Pseudoleukanilin leicht vom Paraleukanilin unterscheiden.

m-Amidotetramethyldi-p-amidotriphenylmethan, Tetramethylpseudoleukanilin, $C_{23}H_{27}N_3$, $CH\begin{cases}(1)C_6H_4(3)NH_2\\(1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2\\(1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2\end{cases}$. Durch Reduction von m-Nitrobittermandelölgrün oder von m-Nitrotetramethyldiamidotriphenylmethan (aus Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin) (64). Farblose Nädelchen, meist zu kugligen Aggregaten vereinigt. Aus Ligroïn umkrystallisirt, schmilzt die Base bei 130°. Durch Oxydationsmittel entsteht daraus ein grüner Farbstoff. (Unterschied von den isomeren Tetramethylpseudoleukanilinen).

Das Jodmethylat, $C_{28}H_{40}N_3J_3$, $CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_3 3CH_3J$, aus Pseudoleukanilin oder Tetramethylpseudoleukanilin beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol auf 115—120° gewonnen (63, 64), krystallisirt ausserordentlich schwer und ist in Wasser sehr leicht löslich. Beim Erhitzen des trocknen Jodids an der Luft entweicht Jodmethyl und es bildet sich ein grüner Farbstoff. (Die isomere Paraverbindung giebt bei derselben Behandlung einen violetten Farbstoff).

Das Platinsalz, $2C_{19}H_{13}[N(CH_3)_3Cl_2]_3 + 3PtCl_4$, das sich allein zur Analyse eignet, ist schwer löslich und stellt ein krystallinisches, braungelbes Pulver vor.

Tri-p-amidotriphenylmethan, $C_{19}H_{19}N_3$, $CH\begin{cases}(1)C_6H_4(4)NH_2\\(1)C_6H_4(4)NH_2\\(1)C_6H_4(4)NH_2\end{cases}$, oder Paraleukanilin findet sich in der Fuchsinschmelze und kann aus den Mutterlaugen derselben durch Zusatz von Salpetersäure (neben Chrysanilin) abgeschieden werden (66).

E. und O. Fischer erhielten die Base durch Reduction des Trinitrotriphenylmethans mit Zink und Eisessig (67). Paraleukanilin entsteht ferner bei der Reduction des Pararosanilins mit Schwefelammonium, oder leichter mit Zink und Salzsäure (68). (s. Ladenburg, Bd. IV, pag. 47). O. Fischer und Greiff stellten die Base dar aus Paranitrodiamidotriphenylmethan, das der reducirenden Wirkung von Zink und Eisessig oder Salzsäure unterworfen wurde. Wenn sich dabei durch Alkalizusatz rein weisse Flocken abscheiden, so ist die Reaction als beendigt anzusehen und wird dann das gebildete Paraleukanilin durch concentrirte Salzsäure abgeschieden (69).

Diese Methode ist zur Darstellung des Paraleukanilins sehr geeignet. O. Fischer liess sich ein dem letzteren nahe verwandtes Verfahren zur Darstellung der Leukobase aus p-Amidobenzaldehyd, salzsaurem Anilin und Chlorzink patentiren (70).

Das Paraleukanilin ist schwer in Wasser löslich und scheidet sich daraus in schönen, irisirenden, farblosen, schmalen Blättern ab, die sich an der Luft rosa färben. In Alkohol und Benzol ist es leicht löslich. Beim Erhitzen färbt sich die

Base und schmilzt bei ca. 148° (69), nach GRÄBE bei 180° (?) (66). Beim höheren Erhitzen tritt Zersetzung ein. Durch Oxydationsmittel wird es zu Pararosanilin oxydirt. Salpetrige Säure führt es in eine Diazoverbingung über, die, mit Alkohol gekocht, Triphenylmethan bildet. — Zur Constitution des Para-Leukanilins s. (71) und BEILSTEIN, 2. Auflage, Handbuch der Chemie Bd. II, pag. 1099. — Das Paraleukanilin ist eine dreisäurige Base.

Das salzsaure Salz, $C_{19}H_{19}N_3 \cdot 3HCl + H_2O$, ist in Wasser leicht, in starker Salzsäure und in Alkohol schwer löslich. Aus heisser, verdünnter Salzsäure krystallisirt es in kurzen, hellglänzenden Primen mit 1 Mol Krystallwasser (69). Das schwefelsaure Paraleukanilin scheidet sich auf Zusatz von kalter, concentrirter Schwefelsäure zu einer alkoholischen Lösung der Leukobase als krystallinische Masse ab, die sich in überschüssiger Säure wieder löst. Durch Umkrystallisiren aus wenig Wasser wird das Salz in schönen, büschligen Nadelaggregaten erhalten. Die heissen Lösungen des Salzes oxydiren sich sehr leicht und scheiden dann rosagefärbte Krystalle ab (72).

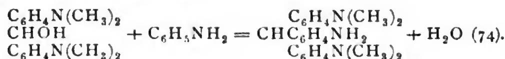
Das salpetersaure Salz, $C_{19}H_{19}N_3 \cdot 3HNO_3$, krystallisirt in farblosen Blättern, ist in Wasser leicht löslich, in Salpetersäure löst es sich schwer (66). Das oxalsaure Paraleukanilin bildet kleine, kurze Prismen, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich (72). Das Platinsalz scheidet sich aus der wässrigen Lösung des salzsauren Paraleukanilins als ein hellgelber, in Wasser schwer, in Alkohol unlöslicher Niederschlag ab. Es bildet rosettenförmig gruppirte, dicke Nadeln. Durch Kochen der wässrigen oder alkoholischen Lösung tritt Zersetzung ein (72).

Benzoylparaleukanilin. Durch Erwärmen einer Lösung von Paraleukanilin in Benzol mit überschüssigem Chlorbenzoyl. Farblose Nädelchen vom Schmp. 149°. In heissem Alkohol leicht löslich; fast unlöslich in Wasser, Aether, Benzol (72).

Triacetylparaleukanilin, $C_{19}H_{16}N_3(C_2H_3O)_3$. Die freie Leukobase wird mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 1 Stunde gekocht und die gebildete Acetylverbindung durch Wasser abgeschieden. Dieselbe bildet dünne Täfelchen, schmilzt bei 177° und lässt sich durch chromsaures Kali zu Pararosanilin oxydiren (72). — Durch Einwirkung von Jodmethyl und Methylalkohol auf Paraleukanilin bildet sich das Hexamethylparaleukanilin, $C_{19}H_{13}N_3(CH_3)_6(CH_3J)_3$, s. u. (73).

Diäthylparaleukanilin, $C_{23}H_{27}N_3$, aus p-Amidobenzaldehyd und Diäthylanilin (70).

Tetramethylparaleukanilin. p-Amidotetramethyldi-p-amidotriphenylmethan, $C_{23}H_{27}N_3$, $CH\begin{cases}(1)C_6H_4(4)NH_2\\(1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2\\(1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2\end{cases}$. Zur Darstellung dieser Base wird Paranitrotetramethyldiamidotriphenylmethan in salzsaurer Lösung so lange mit Zinkstaub reducirt, bis Ammoniak vollkommen farblose, krystallinische Flocken abscheidet. Die Leukobase wird dann mit starkem Ammoniak vollständig niedergeschlagen, getrocknet, in Benzol gelöst und durch Ligroïnzusatz zum Auskrystallisiren gebracht. — Entsteht auch durch vollständige Reduction des Paranitrotetramethyldiamidotriphenylcarbinols (74). Ferner durch Condensation des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit Anilin:



$$\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\CHOH\\C_6H_4N(CH_2)_2\end{matrix} + C_6H_5NH_2 = CH\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4NH_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix} + H_2O \ (74).$$

Aus Alkohol, in dem die Base ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisirt, bildet sie farblose, diamantglänzende Krystalle vom Schmp. 151—152°. — Bei der Oxydation in schwach saurer Lösung mit Bleisuperoxyd wird ein violetter Farbstoff erhalten. — Beim Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100—110° liefert die Leukobase dasselbe Jodmethylat, wie das p-Leukanilin (73).

Acetyltetramethylparaleukanilin, $C_{23}H_{26}N_3(C_2H_3O)$. Durch einstündiges Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht aus dem Tetramethylleukanilin die Acetylverbindung. Dieselbe wird aus dem mit Wasser verdünnten Reactionsprodukt durch Alkalizusatz als harzige Masse ausgeschieden. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt sie bei 108°. Durch Braunsteinzusatz bildet sich in schwach schwefelsaurer Lösung ein prächtiger, grüner Farbstoff (74).

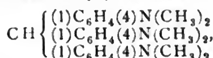
Teträthylleukanilin, $C_{27}H_{35}N_3$, $NH_2C_6H_4CH[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_2$. Durch Reduction des Teträthyldiamidodiphenylparanitrophenylmethans in salzsaurer Lösung vermittelst Zinkstaub. Aus dieser Lösung entsteht durch Ammoniakzusatz ein Niederschlag, aus dem durch Aetherextraction die Base rein gewonnen wird. Schmp. 118°. Die Leukobase bildet weisse Nadeln, die sehr leicht oxydirbar sind und schon an der Luft blauroth werden. Alkoholische Lösungen färben sich sofort roth, nach längerem Stehen violett. Das Acetylderivat der Base giebt bei der Oxydation einen grünen Farbstoff (75).

Paramidophenyl-m-dichlortetramethyldiamidodiphenylmethan, $C_{23}H_{23}Cl_2N_3$, $NH_2C_6H_4CH[C_6H_3ClN(CH_3)_2]_2$. Darstellung siehe pag. 350. Schmp. 181°. Bildet aus Alkohol umkrystallisirt nahezu farblose Krystalle. Bei der Oxydation mit Chloranil oder Bleihyperoxyd entsteht kein Farbstoff. Das Platindoppelsalz ist sehr leicht zersetzbar (57).

Pentamethylparaleukanilin, $C_{24}H_{29}N_3$, $CH\begin{cases}(1)C_6H_4(4)NHCH_3\\(1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2\\(1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2\end{cases}$.
Das Methylviolett des Handels (s. Bd. IV. pag. 48) enthält Pentamethylrosanilin und dient deshalb zur Gewinnung des Pentamethylleukanilins. Das Violett wird zu diesem Zwecke mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, wodurch aus dem Pentamethylrosanilin die Acetylverbindung entsteht, während das gleichzeitig vorhandene Hexamethylrosanilin unverändert bleibt. Die gebildete grüne Acetylverbindung wird dann mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung bis zur Entfärbung reducirt und durch Alkali das freie Acetylpentamethylparaleukanilin abgeschieden. Kocht man dieses letztere dann mit concentrirter Salzsäure, so wird unter Abspaltung der Acetylgruppe das Pentamethylparaleukanilin erhalten. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in warzenförmigen, farblosen Nadeln; aus Benzol in schönen zusammengewachsenen Spiessen vom Schmp. 115—116°. Bei der Oxydation entsteht ein herrliches Violett. Durch Jodmethyleinwirkung wird dasselbe Jodmethylat gebildet, wie aus Paraleukanilin (76).

Acetylpentamethylparaleukanilin, $C_{26}H_{31}N_3O$, $[N(CH_3)_2C_6H_4]_2CH[C_6H_4N\cdot CH_3, C_2H_3O)]$. Darstellung siehe oben. Aus Alkohol bilden sich Krystallaggregate concentrisch gruppirter Nadeln vom Schmp. 142—143°; aus sehr verdünntem Alkohol krystallisiren federförmig gruppirte feine Nadeln vom Schmp. 128°, die beim Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol wieder in die höher schmelzende Modifikation übergehen. Bei der Oxydation entsteht ein grüner Farbstoff (76).

α-Verbindung. — Hexamethylparaleukanilin, $C_{25}H_{31}N_3$,



$$CH\begin{cases}(1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2\\(1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2,\\(1)C_6H_4(4)N(CH_3)_2\end{cases}$$

bildet sich bei der Reduction des »Methylvioletts« (Gemisch von Tetra-, Penta- und Hexamethylpararosanilin) durch Schwefelammonium (77) oder durch Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung (78). Die Base entsteht auch durch mehrstündiges Erwärmen von Dimethylanilin (3—4 Thle.), Orthoameisensäureäthylester (1 Thl.) und Chlorzink (2 Thle.) auf dem Wasserbade (79):



$$CH(OC_2H_5)_3 + 3C_6H_5N(CH_3)_2 = CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_3 + 3C_2H_5OH.$$

Durch Reduction des Hexamethylpararosanilinchlorids (aus Dimethylanilin, dem gechlorten Ameisensäuremethyläther und Aluminiumchlorid) mittelst wässrigen Schwefelammoniums bei 120° (80). Ferner durch Condensation des Dimethylanilins mit Para-Dimethylamidobenzaldehyd bei Gegenwart von Zinkchlorid oder bedeutend besser durch Einleiten von trockner Salzsäure in ein Gemisch von Dimethylanilin und Para-Dimethylamidobenzaldehyd (81). Aus 2 Mol. Dimethyl anilin, 1 Mol. Aethylenglycol und Chlorzink bei 100—120°

Neben dem Hexamethylparaleukanilin bildet sich hierbei p-Dimethylamidophenyläthan, $C_6H_4N(CH_3)_2C_2H_5$, und ist die Entstehung dieser beiden Reactionsprodukte nur dadurch zu erklären, dass das Glycol sich in Aethylalkohol und Sauerstoff spaltet (82).

Aus Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dimethylanilin (83). Seine technische Darstellung geschieht auch nach einem Patente des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim (84).

Das Hexamethylparaleukanilin krystallisirt in seideglänzenden weissen Blättchen, die sich durch Oxydationsmittel violett färben, vom Schmp. 173°C. In Wasser ist es unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich; leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig. Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid wirken nicht auf die Base ein (74).

Das salzsaure Salz, durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung erhalten, bildet farblose Krystalle, die an der Luft zerfliessen. Mit Platinchlorid bildet es ein in feinen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz. Andere Salze konnten nicht krystallisirt erhalten werden (78).

β-Derivat (?), Hexamethylparaleukanilin, $C_{25}H_{31}N_3$. Ein Gemenge von 10 Thln. Dimethylanilin und 4 Thln. Chloral wird auf dem Wasserbade erwärmt und allmählich mit 2 Thln. festen Chlorzinks versetzt. Dann werden die Basen aus der vorher mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung durch Ammoniak abgeschieden und mit Aether extrahirt. Beim Verdampfen des letzteren bleibt ein dunkelbrauner Rückstand, der durch Behandeln mit Wasserdämpfen vom überschüssigen Dimethylanilin befreit wird. Aus diesem Residuum erhält man die Base beim Auskochen mit Alkohol als weisses, krystallinisches Pulver, das zur vollständigen Reinigung in Benzol gelöst, mit Thierkohle gekocht und durch Ligroïn ausgefüllt wird. Farblose, kleine Prismen vom Schmp. 250°. Wird die kalte, schwefelsaure Lösung mit Braunstein versetzt, so entsteht unter gleichzeitiger Entwicklung von Formaldehyd Methylviolett (86).

Hexamethylparaleukanilin-Jodmethylat (α-Derivat), $C_{28}H_{40}N_3J_3$:

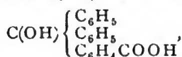


$$CH\begin{cases}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2,\ 3CH_3J.\end{cases}$$

entsteht durch erschöpfende Methylirung mit Jodmethyl und Holzgeist aus Paraleukanilin (s. dort) und aus Tetra-, Penta- und Hexa-methylparaleukanilin (73, 76). Farblose Nadeln, die sich leicht violett färben, schwer löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Wasser. Schmp. 185° unter Zersetzung zu einer dunkelblauvioletten Flüssigkeit. NÖLTING giebt den Schmp. zu 193° an. Beim längeren Erwärmen auf 120—130° entweicht Jodmethylat unter Zurücklassung von reinem Hexamethylparaleukanilin. — $2(C_{28}H_{40}N_3Cl_3)3PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelber Niederschlag. — Durch Kalihydrat wird das Jodmethylat nicht verändert, durch feuchtes Silberoxyd aber entsteht eine äusserst starke Base: $CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_3 3CH_3OH$, die ein wohlcharakterisirtes Platinsalz liefert, $2[C_{25}H_{31}N_3(CH_4O)_3]3PtCl_6H_2$. Andere Salze dieser Base konnten nicht im krystallisirten Zustande erhalten werden (78).

Homologe des Triphenylmethans.*)

p-Diphenyltolylmethan, $C_{20}H_{18}$, $CH\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\(1)C_6H_4(4)CH_3\end{cases}$, wurde zuerst von HEMILIAN durch Erhitzen einer Lösung von Benzhydrol in reinem Toluol mit Phosphorsäureanhydrid erhalten (1). HEMILIAN hat aber nicht die reine Para-Verbindung in Händen gehabt, sondern ein Gemisch mehrerer Isomeren, und erst E. und O. FISCHER stellten die Para-Verbindung rein dar, indem sie entweder nach der obigen Reaction verfuhren oder indem sie Tolylphenylcarbinol und Benzol mit Phosphorsäureanhydrid auf 130—150° erwärmten (2). — Feine Prismen, in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol leicht löslich, schwieriger in Ligroïn. Schmp. 71°, destillirt unzersetzt über 360°. Bei der Oxydation bildet sich zuerst ein Carbinol (nicht analysirt), dann eine Säure $C_{20}H_{16}O_3$:



$$C(OH)\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_5\\C_6H_4COOH\end{cases},$$

deren Schmp. HEMILIAN bei 187° angiebt. Nach neueren Untersuchungen von O. FISCHER und ALBERT liegt der Schmp. der reinen Säure bei 200° und ist die

*) 1) HEMILIAN, Ber. 7, pag. 1209. 2) E. u. O. FISCHER, Ann. 194, pag. 263. 2a) FISCHER u. ALBERT, Ber. 26, pag. 3079. 3) E. u. O. FISCHER, Ann. 194, pag. 270 u. 283. 4) HEMILIAN, Ber. 16, pag. 2368. 5) HOFMANN, J. pr. Ch. 87, pag. 230; ROSENSTIEHL, GERBER, A. ch. (6) 2, pag. 341. 6) RENOUF, Ber. 16, pag. 1303. 7) FOLLENIUS, Mont. scient. 1, pag. 678. 8) THÖRNER u. ZINCKE, Ber. 11, pag. 70. 8a) GRIEPENTROG, Ann. 242, pag. 332. 9) TSCHACHER, Ber. 19, pag. 2463; Ber. 21, pag. 189. 9a) ULLMANN, Journ. pr. Ch. (2) 35, pag. 262. 10) NÖLTING, Ber. 24, pag. 3126, Ber. 22, pag. 2579. 11) NÖLTING, Ber. 24, pag. 3136 und 3139. 12) NÖLTING, Ber. 24, pag. 553. 13) ULLMANN, Ber. 18, pag. 2094; Journ. pr. (2) 36, pag. 252. 14) O. FISCHER, Ber. 15, pag. 679, 15) O. FISCHER (RIEDEL) Ber. 13, pag. 808. 16) NÖLTING, Ber. 24, pag. 557. 17) E. KOCK, Ber. 20, pag. 1563. 18) BISCHLER, Ber. 21, pag. 3207. 19) BISCHLER, Ber. 20, pag. 3302; STOLZ, Ber. 20, Ref. pag. 615. 20) KLINGER und PITSCHKE, Ber. 17, pag. 2442. 21) GREEN, Ber. 26, pag. 2772. 22) ROSENSTIEHL und GERBER, Ann. chem. (6) 2, pag. 353. 23) ELBS und WITTICH, Ber. 18, pag. 347. 24) ROSENSTIEHL und GERBER, Ann. chem. (5) 2, pag. 352. 25) NÖLTING, Ber. 24, pag. 562. 26) HEMILIAN, Ber. 19, pag. 3061. 27) NÖLTING, Ber. 24, pag. 3134. 18) HEMILIAN, Ber. 16, pag. 2360. 29) ELBS, Journ. pr. Ch. (2) 35, pag. 476. 30) BISCHLER, Ber. 21, pag. 3215. 31) ELBS, Journ. pr. Ch. (2) 35, pag. 484. 32) NÖLTING, Ber. 24, pag. 562. 33) O. FISCHER, Ber. 12, pag. 1688; Ann. 206, pag. 139; ZIEGLER, Ber. 13, pag. 786. 34) BISCHLER, Ber. 21, pag. 3213. 35) ELBS, Journ. pr. Ch. (2) 35, pag. 498. 36) NÖLTING, Ber, 24, pag. 3134.

HEMILIAN'sche Säure die Para-Verbindung, also die Triphenylcarbinol-p-carbonsäure (2a). Durch Salpetersäureeinwirkung bilden sich wenig untersuchte Nitrokörper, die bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig ein Gemenge von Amidobasen liefern, welche durch Oxydation in Farbstoffe (rothe und blauviolette) umgewandelt werden.

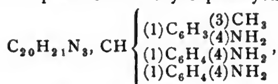
m-Diphenyltolylmethan, $C_{10}H_{18}$, $CH\begin{cases}C_6H_5\\ C_6H_5\\ (1)C_6H_4(3)CH_3\end{cases}$, ist wichtig als Stammsubstanz des Rosanilins. Sein Zusammenhang mit dieser Farbbase geht aus seiner Darstellungsweise hervor, indem es sich durch Zersetzung der Diazoverbindung des Leukanilins mittels Alkohol bildet:

100 Grm. Leukanilin werden in 500 Grm. concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung in Portionen von je 40 Grm. nach Zusatz von etwa 5 Grm. Wasser in der Kälte mit gasförmiger, salpetriger Säure behandelt, bis eine Probe nach dem Verdünnen mit Wasser auf Zusatz von Alkalien keine Base mehr abscheidet. Nachdem der Ueberschuss der salpetrigen Säure durch einen kräftigen, feuchten Luftstrom verdrängt ist, wird die rothe Lösung in 250 Grm. siedenden Alkohols in kleinen Portionen und unter stetem Umschütteln eingetragen. Zur Abstumpfung der Schwefelsäure wird die Lösung dann mit der berechneten Menge sehr concentrirter Kalilauge versetzt, von dem abgeschiedenen Kaliumsulfat heiss abfiltrirt, auf ¼ ihres Volumens eingedampft und das durch Wasserzusatz ausgeschiedene Oel mit Aether extrahirt. Beim Verdampfen des letzteren bleibt ein dunkelbrauner, öliger Rückstand, welcher durch Schütteln mit Natronlauge von Sulfosäuren und phenolartigen Körpern befreit wird. Der Rückstand wird abermals mit Aether aufgenommen, der Aether verdunstet, mehrere Male über Natrium destillirt und aus Methylalkohol umkrystallisirt (3).

In der Kälte erstarrt die Flüssigkeit zu einer Masse, aus welcher der Kohlenwasserstoff in Prismen herauskrystallisirt. In Aether, Benzol, Ligroïn ist er leicht löslich, schwer in kaltem Alkohol. Schmp. 59—59·5°. Siedet unzersetzt über 360°. Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht er glatt in das Diphenyltolylcarbinol, $C_{20}H_{17}OH$, über. Durch rauchende Salpetersäure entstehen aus dem Kohlenwasserstoff Nitroprodukte, von denen das Trinitroderivat bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig Leukanilin liefert, aus dem durch Oxydation das Rosanilin leicht erhalten werden kann.

?-Methyltriphenylmethan, $(C_6H_5)_2CHC_6H_4CH_3$. Diese von HEMILIAN gefundene Verbindung wird von ihm als Meta-Verbindung angesehen, während die oben beschriebene Meta-Verbindung (und die davon derivirende Rosanilinreihe) von ihm als Ortho-Verbindung angesprochen wird. Wir lassen die Constitution des HEMILIAN'schen Methyltriphenylmethans noch unentschieden. Es entsteht durch Destillation des Bariumsalzes der Methyltriphenylmethancarbonsäure mit überschüssigem Barythydrat (4). Es schmilzt bei 62° und destillirt unzersetzt über 360°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Besonders charakteristisch für den Kohlenwasserstoff ist die strahlende, blaue Fluorescenz, die seine Krystalle beim Zerreiben aussenden. Mit Schwefelsäure bildet er lösliche Sulfosäuren, mit Pikrinsäure verbindet er sich nicht. Rauchende Salpetersäure bildet Nitroderivate. Oxydirt man diese durch Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung und reducirt dann das Produkt durch Zinkstaub, so entsteht ein dem Fuchsin ähnlicher Farbstoff. Durch andauerndes Kochen mit Chromsäure wird das Methyltriphenylmethan in Triphenylcarbinolsäure, $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4COOH$, umgewandelt.

Leukanilin. Tri-p-amido-m-tolyldiphenylmethan,



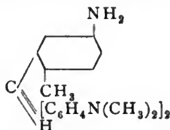
bildet sich durch Reduction des Trinitrotolyldiphenylmethans (s. o.); durch 5—6stündiges Erhitzen des Rosanilins (s. LADENBURG Bd. IV, pag. 50) mit Schwefelammonium im Rohr (5).

Die dabei resultirende Masse wird zuerst in verdünnter Salzsäure gelöst, dann durch Hinzufügen von concentrirter Salzsäure als salzsaures Salz gefällt. Diese Operation wird wiederholt und kann dann durch Versetzen des salzsauren Salzes mit Ammoniak die freie Base in reinem Zustande abgeschieden werden.

Am einfachsten wird das Leukanilin durch Reduction einer wässrigen, salzsauren oder essigsauren Lösung von Fuchsin mit Zinkstaub und Ausfällen der Base durch essigsaures Natron dargestellt. — Das Leukanilin ist selbst in siedendem Wasser nur wenig löslich, ebenso in Aether; leicht löslich in Alkohol. Es krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen Krystallen vom Schmelzpunkt 100°. Durch Oxydationsmittel, wie Arsensäure, Metalloxyde, Chloranil in alkoholischer Lösung, auch durch einfaches Erwärmen mit Salzsäure, wird es in Rosanilin übergeführt. Durch Diazotirung und Kochen mit Alkohol bildet sich m-Tolyldiphenylmethan (s. d.). Beim einstündigen Kochen des Leukanilins mit Essigsäureanhydrid entsteht Triacetylleukanilin, $C_{20}H_{19}N_3(C_2H_3O)_3$, das durch Wasser ausgefällt werden kann. Nadeln vom Schmp. 168° (6). Bei der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung geht dieses in das Tetracetylrosanilin über.

Das salzsaure Salz, $C_{20}H_{21}N_3 \cdot 3HCl + H_2O$, krystallisirt in weissen, rechteckigen Blättchen. Das Nitrat, $C_{20}H_{21}N_3 \cdot 3HNO_3 + H_2O$, bildet weisse, in Alkohol und Wasser lösliche Nadeln. Das Oxalat scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Leukanilin und Oxalsäure als farbloser, wenig krystallisationsfähiger Niederschlag ab, schwer löslich in kaltem Wasser (7). Das Platindoppelsalz, $(C_{20}H_{21}N_3 \cdot 3HCl)_2 3PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus einer lauwarmen, wässrigen Lösung in orangegelben Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, durch siedendes Wasser zersetzt werden (5).

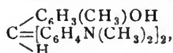
Tetramethyltriamidodiphenyltolylmethan, $C_{24}H_{29}N_3$,



27 Grm. Tetramethyldiamidobenzhydrol werden fein gepulvert in 270 Grm. concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlen eingetragen, hierauf 11 Grm. Para-Toluidin hinzugefügt, die Lösung durch gelindes Erwärmen auf 40—50° vervollständigt und sodann die Condensation durch etwa 6—8stündiges Erhitzen auf 50—60° bewirkt.

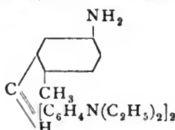
Nach beendigter Reaction giesst man die Lösung in 2½—3 Liter Wasser, neutralisirt in der Kälte mit Natronlauge und treibt unangegriffenes Para-Toluidin mit Wasserdampf über. Dann wird nach dem Erkalten die krystallinisch erstarrte Base in Salzsäure gelöst, mit ein wenig Zinkstaub reducirt, mit Ammoniak gefällt, dann durch Aether extrahirt und Ligroïn bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt.

Im Vacuum erhält man auf diese Weise bei 160° schmelzende Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leichter in Aether. Durch Oxydationsmittel, Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung bildet sich ein blaugrüner Farbstoff. — Durch 10stündiges Kochen am Rückflusskühler von 1 Mol. Leukobase, 2¼—2½ Mol. Benzylchlorid, 1 Mol. Natriumcarbonat und 6—7 Thln. Wasser entsteht die Benzylverbindung $C_{24}H_{27}N_3(C_7H_7)_2$, die aus Aether-Ligroïn in compakten, bei 120° schmelzenden Krystallen herauskrystallisirt. — Das Tetramethyltriamidodiphenyltolylmethan wird durch Diazotirung in das Phenol,



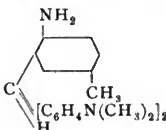
übergeführt. Weisse Nadeln, in Wasser unlöslich, schwer löslich in Ligroïn, leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Säuren. Schmp. 156°.

Teträthyltriamidodiphenyltolylmethan,



Aus Teträthyldiamidobenzhydrol, Para-Toluidin und concentrirter Schwefelsäure. Weisse Nadeln, die bei 103° schmelzen (10).

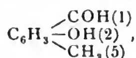
Ein zweites, dem obigen isomeren Tetramethyltriamidodiphenyltolylmethan, $C_{24}H_{29}N_3$, von folgender Constitution,



erhält man durch 12—15stündiges Erhitzen von 27 Grm. Tetramethyldiamidobenzhydrol, 27 Grm. Para-Toluidin, 27 Grm. Salzsäure von 22° Bé. und 100 Grm. Wasser auf dem Wasserbade.

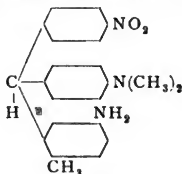
Es bilden sich demnach, wie man aus den Formelbildern ersieht, Metaderivate ($CH:CH_3 = 1:3$), wenn in Gegenwart von Schwefelsäure gearbeitet wird, Orthoderivate ($CH:CH_3 = 1:2$), wenn in salzsaurer Lösung die Operation vorgenommen wird.

Die Base ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln vom Schmp. 180°. Mit Bleisuperoxyd lässt sie sich sehr schlecht zu einem schwachen, blauvioletten Farbstoff oxydiren. Sie bildet eine Dibenzylverbindung und eine Acetylverbindung, welch letztere bei der Oxydation einen rein grünen Farbstoff liefert. Durch Diazotirung geht die Leukobase in das betreffende Phenol, $C_{24}H_{12}N_2O$, über. Weisse, bei 129—130° schmelzende Nadeln. Dieses Phenol zeigte sich identisch mit dem aus Homosalicylaldehyd,



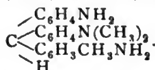
und Dimethylanilin erhaltenen Condensationsprodukt und geht daraus seine und der zugehörigen Base Constitution hervor.

Paranitrodimethyldiamidodiphenyltolylmethan, $C_{22}H_{23}N_3O_2$,



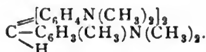
Aus Paranitrodimethylamidobenzhydrol, Paratoluidin und concentrirter Schwefelsäure. Gelbe Nadeln; Schmp. 202°. In Alkohol sehr schwer löslich, leichter in Benzol. Durch Oxydation entsteht ein brauner Farbstoff (11). Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure bildet sich das

Dimethyltriamidodiphenyltolylmethan, $C_{22}H_{25}N_3$,



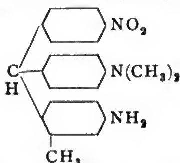
Es krystallisirt in weissen, bei 154° schmelzenden Nadeln, die bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd ein blaustichiges Grün geben. Durch Erhitzen der Amidobase mit Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung unter Sodazusatz bildet sich das

Hexamethyltriamidodiphenyltolylmethan,



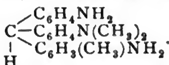
Weisse Blättchen, in Wasser unlöslich, vom Schmp. 100°. Oxydationsmittel erzeugen einen blaugrünen Farbstoff (11). Ein isomeres

Paranitrodimethyldiamidodiphenyltolylmethan, $C_{22}H_{23}N_3O_2$,



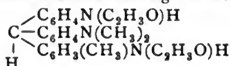
erhielt Nölting durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade von 26 Grm. Paranitrodimethyldiamidobenzhydrol mit 20 Grm. Metatoluidin und je 40 Grm. concentrirter Salzsäure und Wasser. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man gelbe Nadeln vom Schmp. 169°. Die Base ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. Giebt bei der Oxydation einen gelbstichig grünen Farbstoff. Bildet eine Acetylverbindung. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht das

Dimethyltriamidodiphenyltolylmethan, $C_{22}H_{25}N_3$,



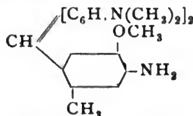
Krystallisirt aus Aether-Ligroïn in weissen Nädelchen, welche sich an der Luft

violett färben. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird eine aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirende Diacetverbindung erhalten,



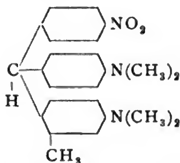
welche gegen 130° schmilzt (12).

Tetramethyltriamidodiphenylmethoxytolylmethan,



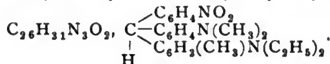
Durch Erhitzen von Tetramethyldiamidobenzhydrol, Amidokresolmethyläther und Salzsäure. Weisse Nadeln vom Schmp. 158—159°. In Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, in Benzol sehr leicht. Bei der Oxydation entsteht ein blauer Farbstoff (11). Ein

Paranitrotetramethyldiamidodiphenyltolylmethan, $C_{24}H_{27}N_3O_2$, von der Constitution,



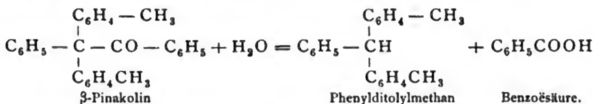
wird erhalten aus Nitrodimethylamidobenzhydrol, Dimethylmetatoluidin und Salzsäure. Schöne, gelbe Blättchen, die bei 193° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Bei der Oxydation entsteht ein gelbstichiges Grün (12). Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure entsteht die betreffende Amidoleukobase.

Paranitrodimethyldiäthyldiamidodiphenyltolylmethan,



Aus Nitrodimethylamidobenzhydrol, Diäthylmetatoluidin und Salzsäure. Das Reactionsprodukt, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet schöne, gelbe, bei 165—166° schmelzende Nadeln (12).

Phenylditolylmethan, $C_{21}H_{20}(CH_3C_6H_4)_2CHC_6H_5$, entsteht durch Spaltung des β-Phenyltolylpinakolins mittels Natronkalk (8),



Es krystallisirt in glasglänzenden Prismen oder in feinen, zu Warzen vereinigten Nadeln, welche bei 55—56° schmelzen. In Aether, Chloroform, Benzol sehr leicht löslich, weniger leicht in Ligroïn, kaltem Alkohol und Eisessig (8)

Durch Erhitzen von 100 Grm. Benzaldehyd, 167 Grm. Toluol und 100 Grm Chlorzink 6—8 Stunden auf 200—230° entsteht ein Gemenge von isomeren Phenylditolylmethanen, die fluorescirende Flüssigkeiten bilden (8a).

m-Nitrophenylditolylmethan, $C_{21}H_{19}NO_2$, $C_6H_4(NO_2)CH(C_6H_4CH_3)_2$. Durch Condensationseinwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf eine Lösung des m-Nitrobenzaldehyds in Toluol. Krystallwarzen vom Schmp. 85° (9).

Phenyldijodditolylmethan, $C_{21}H_{18}J_2$, $C_6H_5\underset{(1)}{C}H(C_6H_3\underset{(2)(5)}{J}CH_3)_2$. Aus Phenyldiamidodi-p-Tolylmethan, indem die Amidogruppe durch Jod ausgetauscht wird. Terracottafarbige, flache Prismen. Schmp. 167—168°. Ziemlich leicht löslich in Aether, wenig in kaltem Alkohol (13).

Phenyldiamidodi-o-Tolylmethan, $C_{21}H_{22}N_2$, $C_6H_5CH[C_6H_3(NH_2)\cdot CH_3]_2$. Durch mehrstündiges Erhitzen von o-Toluidin, salzsaurem o-Toluidin und Benzaldehyd im gleichen Molekülverhältnis auf 120°. — Sintert unter 100° zu einer zähen Masse zusammen. Wird aus Aether-Ligroïn als Krystallpulver erhalten. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwer löslich in Ligroïn und Aether.

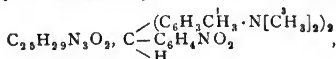
Platinsalz, $(C_{21}H_{22}N_2HCl)_2PtCl_4$. Leicht löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser (13).

p-Nitrophenyldiamido-o-Tolylmethan, $C_{21}H_{21}N_3O_2$, $C_6H_4(NO_2)CH[C_6H_3(NH_2)CH_3]_2$. Salzsaures o-Toluidin wird mit der molekularen Menge p-Nitrobenzaldehyd und Chlorzink eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reactionsprodukt scheidet sich aus der sauren Lösung durch Ammoniakzusatz als citronengelbe Flocken ab. Aus Benzol werden nur kleine gelbe, undeutliche Kryställchen erhalten. Bei der Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht das Diortholeukanilin, $C_{21}H_{23}N_3$, welches durch die Schwerlöslichkeit seines salzsauren Salzes in concentrirter Salzsäure leicht gereinigt werden kann. Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, die sich an der Luft rosa färben. In Wasser ist die Base sehr schwer löslich. Bei der Oxydation entsteht ein rother Farbstoff, mit einem Stich ins Blaue (14).

Phenyltetramethyldiamidodi-m-Tolylmethan, $C_{23}H_{30}N_2$, $C_6H_5\cdot\underset{1}{C}H\cdot[C_6H_3\underset{2}{N}(CH_3)_2\underset{4}{C}H_3]_2$. Durch mehrstündiges Erhitzen von Dimethylmetatoluidin (5 Thle.) mit Benzaldehyd (2 Thle.) unter Zusatz von Chlorzink im Oelbade auf 120—130° Dann wird, nach Entfernung der nicht in Reaction getretenen Ausgangsmaterialien, die rohe Base in Schwefelsäure gelöst, mit Thierkohle gekocht und mit Ammoniak gefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Akohol ist die Base analysenrein (15, 16). Schöne Prismen, vom Schmp. 109° (15), 123° (16), leicht löslich in Mineralsäuren, kann daraus durch essigsaures Natron gefällt werden. In Benzol, heissem Alkohol, Aether löst sie sich leicht; in Wasser so gut wie unlöslich. Bei der Oxydation entsteht ein grüner Farbstoff (16).

Das Platinsalz, $C_{23}H_{30}N_2 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$, bildet einen gelben Niederschlag, der sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt.

p-Nitrophenyl-m-tetramethyldiamidoditolylmethan,



$$C_{23}H_{29}N_3O_2,\ C\begin{cases}(C_6H_3\overset{1}{C}H_3\cdot N[\overset{3}{C}H_3]_2)_2\\ C_6H_4NO_2\\ H\end{cases},$$

Durch Condensation von p-Nitrobenzaldehyd (5 Grm.) und Dimethyl-m-toluidin (8 Grm.) mit Chlorzink und Salzsäure (17). Oder auch durch 20stündiges Erhitzen auf dem Wasserbade von 12 Grm. Paranitrobenzaldehyd, 100 Grm. absolutem Alkohol, 25 Grm. Dimethylmetatoluidin und 15 Grm. concentrirter Schwefelsäure (16). Schöne, gelbe Nadeln, in Alkohol schwer, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln leichter löslich. Schmp. 224°. Durch Oxydation entsteht ein schönes Grün.

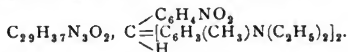
Das Pikrat, $C_{25}H_{29}N_3O_2 \cdot 2C_6H_3(NO_2)_3O$, ist in Alkohol, Benzol, Aether schwer löslich und bildet kleine, gelbe Krystalle, die bei 199° schmelzen.

Durch Reduction der Base mit Zinnchlorür entsteht das

Tetramethyltriamidophenylditolylmethan, $C_{25}H_{31}N_3$. Es bildet aus Alkohol umkrystallisirt warzige, grau gefärbte Krystallaggregate. Schmelzpunkt 139° (17), 140° (16). Durch Oxydation mit Bleisuperoxyd und Essigsäure entsteht ein schönes Violett.

Ein einheitlich zusammengesetztes Platinsalz konnte von dieser Base nicht gewonnen werden (17).

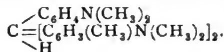
Paranitroteträthyldiamidophenylditolylmethan,



$$C_{29}H_{37}N_3O_2,\ C \begin{cases} C_6H_4NO_2 \\ [C_6H_3(CH_3)N(C_2H_5)_2]_2. \\ H \end{cases}$$

Man erhitzt 6 Grm. Paranitrobenzaldehyd, 15 Grm. Diäthylmetatoluidin, 50 Grm absoluten Alkohol, 9 Grm. concentrirte Schwefelsäure. Gelbe, bei 155° schmelzende Nadeln. Bei der Oxydation entsteht ein schönes Grün (16).

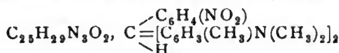
Hexamethyltriamidophenylditolylmethan, $C_{27}H_{29}N_3$,



$$C \begin{cases} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ [C_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2]_2. \\ H \end{cases}$$

Durch Condensation von 3 Grm. Dimethylparamidobenzaldehyd, 6 Grm. Dimethylmetatoluidin, 4 Grm. concentrirter Schwefelsäure und 25 Grm. absolutem Alkohol. Wird durch die Pikrinsäureverbindung gereinigt. Weisse Flocken von nicht constantem Schmelzpunkt. Durch Oxydation entsteht ein schönes Violett (16).

Metanitrotetramethyldiamidophenylditolylmethan,



$$C_{25}H_{29}N_3O_2,\ C \begin{cases} C_6H_4(NO_2) \\ [C_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2]_2 \\ H \end{cases}$$

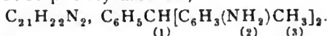
Aus 6 Grm. Metanitrobenzaldehyd, 15 Grm. Dimethylmetatoluidin, 50 Grm absolutem Alkohol und 9 Grm. concentrirter Schwefelsäure. — Kleine gelbe Nadeln. In Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Schmp. 170° (16).

Durch Reduction entsteht daraus das

Tetramethyltriamidophenylditolylmethan, $C_{25}H_{31}N_3$. Weisse Nädelchen, Schmp. 131°. Oxydationsmittel bilden daraus einen grünen Farbstoff (16).

Orthonitrotetramethyldiamidophenylditolylmethan, $C_{25}H_{29}N_3N_2$. Aus 6 Grm. Orthonitrobenzaldehyd, 15 Grm. Dimethylmetatoluidin, 50 Grm. absolutem Alkohol und 9 Grm. concentrirter Schwefelsäure. Gelbe, bei 146° schmelzende Nadeln. Bei der Oxydation bildet sich ein bläuliches Grün. Durch Reduction entsteht die betreffende Triamidoverbindung, $C_{25}H_{31}N_3$ (16).

Phenyldiamidodi-p-Tolylmethan,



$C_{21}H_{22}N_2$, $C_6H_5\underset{(1)}{C}H[C_6H_3(\underset{(2)}{NH_2})\underset{(3)}{CH_3}]_2$.

Durch metrstündiges Erhitzen gleicher Mengen von p-Toluidin, salzsaurem p-Toluidin und Bittermandelöl auf 120°. Auch aus p-Toluidin, Bittermandelöl und concentrirter Salzsäure, oder aus salzsaurem p-Toluidin, Bittermandelöl und Zinkchlorid. — Krystallisirt aus Benzolligroïn in vollkommen weissen, glasglänzenden Nädelchen, die 1 Mol. Krystallbenzol enthalten. Dieses letztere entweicht bei 120° und die Base bildet dann, aus Alkohol umkrystallisirt, glänzende Nädelchen vom Schmp. 185°. Siedep. 427—433°. (corr.) Löst sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht im warmen Benzol und Alkohol, schwer in Ligroïn.

Mit Chloranil in alkoholischer Lösung oxydirt, entsteht kein Farbstoff.

Salzsaures Salz, $C_{21}H_{22}N_2 2HCl$. Kleine Prismen.

Schwefelsaures Salz, $C_{21}H_{22}N_2 \cdot H_2SO_4$, Nadeln.

Pikrinsaures Salz, $C_{21}H_{22}N_2$, $C_6H_2OH(NO_2)_3 + C_6H_6$, krystallisirt beim Vermischen der Benzollösungen von der Leukobase und Pikrinsäure in gelben Nädelchen aus, die durch Wasser zersetzt werden.

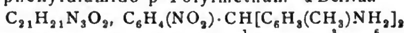
Das gelbe Platinsalz, $C_{21}H_{22}N_2 \cdot 2HCl + PtCl_4$, ist pulvrig krystallinisch.

Durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid entsteht die

Diacetylverbindung, $C_{25}H_{26}N_2O_2$, $C_{21}H_{18}(NH \cdot C_2H_3O)_2$. Schmp. 217 bis 218°. Blättchen, in Alkohol leicht löslich.

Dibenzoylverbindung, $C_{35}H_{30}N_2O_2$, $C_{21}H_{18}(NHC_7H_5O)_2$. Schmelzpunkt 196°. Prismen schwer löslich in Alkohol (13).

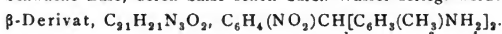
m-Nitrophenyldiamido-p-Tolylmethan. α-Derivat.



$C_{21}H_{21}N_3O_2$, $C_6H_4(NO_2) \cdot \underset{1}{C}H[C_6H_3(\underset{3}{CH_3})\underset{6}{NH_2}]_2$

Aus Metanitrobenzaldehyd, p-Toluidin und weingeistiger Salzsäure. Krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. Benzol, vom Schmp. 125—128°. Zeigt aber sonst wenig Neigung zur Krystallisation.

Schwache Base, deren Salze schon durch Wasser zerlegt werden (18).



β-Derivat, $C_{21}H_{21}N_3O_2$, $C_6H_4(NO_2)\underset{1}{C}H[C_6H_3(\underset{3}{CH_3})\underset{6}{NH_2}]_2$.

Zur innigen Mischung des Metanitrobenzaldehyds mit überschüssigem schwefelsaurem p-Toluidin (die 4—5fache Gewichtsmenge Base im Salz) wird bis zur Bildung eines beweglichen, nur schwer durchschüttelbaren Breies concentrirte Schwefelsäure gesetzt. Nach 3—4 Tagen ist die Reaction beendigt. Die Masse wird mit vielem Wasser versetzt und erhitzt, vom ausgeschiedenen unveränderten Aldehyd abfiltrirt und das alkalisch gemachte Filtrat vom überschüssigen p-Toluidin durch Wasserdampfdestillation befreit. Im Rückstande bleibt das β-Derivat.

Nadeln von gelblicher Farbe, Schmp. 85—86°. Sehr wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, ziemlich leicht löslich in kaltem Aether, sehr leicht in Chloroform.

Salzsaures Salz, $C_{21}H_{21}N_3O_2 \cdot 2HCl$. Gelbliche Nädelchen, in heissem Alkohol ausgiebig löslich. Beim Erhitzen mit Wasser scheidet sich die freie Base ab.

Platindoppelsalz, $C_{21}H_{21}N_3O_2H_2PtCl_6$, gelbe, voluminöse Nadeln, in Alkohol schwer löslich. Mit heissem Wasser zersetzt es sich (18).

Acetylverbindung, $(C_6H_4NO_2)CH(C_2H_3 \cdot NH \cdot C_6H_2O)_2$. Durch Erhitzen von β-Metanitrophenyldiamido-p-Tolylmethan mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Schwach gelbe Nädelchen. Schmp. 103—104°. In kaltem Alkohol und Benzol wenig löslich, leicht in den heissen Lösungen und in Aether (18).

Benzoylverbindung, $(C_6H_4NO_2)CH(C_7H_6NHC_7H_5O)_2$. Aus der Nitrodiamidobase und Benzoësäureanhydrid bei 140°. Aus verdünntem Alkohol

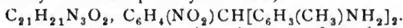
büschelig gruppirte gelbliche Nadeln. Schmp. 146°. In heissem Alkohol noch mehr löslich wie in kaltem, in Aether weniger löslich (18). Durch Reduction des β-Derivats mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung entsteht das

Metamidophenyldi-p-amidotolylmethan, $C_{21}H_{23}N_3$, $C_6H_4(NH_2)$ $\underset{1}{CH}[C_6H_3(\underset{2}{CH_3})\underset{5}{NH_2}]_2$. Die freie Base (nicht analysirt) krystallisirt in weissen Blättchen, die aber leicht verschmieren. Etwas löslich in Wasser, reichlich in Weingeist und Aether.

Das salzsaure Salz, $C_{21}H_{23}N_3 \cdot 3HCl$, ist in kaltem Wasser und Alkohol reichlich löslich, nicht löslich in Aether.

Das Platindoppelsalz, $(C_{21}H_{23}N_3)_2 \cdot 3H_2PtCl_6$, krystallisirt aus concentrirten Lösungen in kleinen, reingelben Blättchen aus. In heissem Alkohol nur wenig löslich, durch kochendes Wasser wird es zersetzt (18).

p-Nitrophenyldiamido-p-Tolylmethan,



$C_{21}H_{21}N_3O_2$, $C_6H_4(\underset{4}{NO_2})\underset{1}{CH}[C_6H_3(\underset{3}{CH_3})\underset{6}{NH_2}]_2$.

α-Derivat. Ein Gemisch von 10 Thln. Paranitrobittermandelöl, 14 Thln. Paratoluidin, 16 Thln. concentrirte Salzsäure und der zur Lösung nöthigen Menge Weingeist wird auf dem Wasserbade 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, filtrirt, alkalisch gemacht, und das unveränderte Paratoluidin mit Wasserdampf abgeblasen. Im Rückstande bleibt die gebildete Verbindung als ein Oel, das harzartig erstarrt.

Aus Benzol umkrystallisirt erhält man es in weissen Nadeln von der Formel $3C_{21}H_{21}N_3O_2 + C_6H_6$. Beim Erhitzen auf 110—120° entweicht das Krystallbenzol. Die freie Base vom Schmp. 170—172° ist selbst in heissem Alkohol und Aether nur wenig löslich, von siedendem Benzol wird sie indess ziemlich reichlich aufgenommen. Die Salze werden durch kochendes Wasser zersetzt.

Das salzsaure Salz bildet harzige Flocken. Das Platinsalz, $C_{21}H_{21}N_3O_2 \cdot H_2PtCl_6$, scheidet sich aus den betreffenden Lösungen in der Kälte in gelblich gefärbten Krystallkörnern ab. Im warmen Alkohol besser löslich wie im kalten. Wird durch Wasser unter Bildung der freien Base zersetzt (19).

β-Derivat, $C_{21}H_{21}N_3O_2$, $C_6H_4(\underset{4}{NO_2})\underset{1}{CH}[C_6H_3(\underset{2}{CH_3})\underset{5}{NH_2}]_2$.

Paranitrobittermandelöl wird mit dem 5fachen Gewicht an Paratoluidin und so viel concentrirter Schwefelsäure versetzt, dass ein beweglicher Brei entsteht. Nach zweitägigem Stehen ist die Reaction beendigt. Die Masse wird dann in warmes Wasser gegossen, filtrirt, alkalisch gemacht und zur Entfernung unveränderten Paratoluidins mit Wasserdampf abgeblasen. Im Rückstande bleibt das β-Derivat.

Gelbe Blätter vom Schmp. 126—127°. Leicht löslich in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff, ebenso in warmem Alkohol und Aether. In Ligroïn sehr wenig löslich. Schwache Base.

Salzsaures Salz, $C_{21}H_{21}N_3O_2 \cdot HCl$. Gelbliche Krystallnadeln, leicht löslich in Alkohol, wird durch Wasser zersetzt.

Platindoppelsalz, $C_{21}H_{21}N_3O_2 \cdot H_2PtCl_6$. Scheidet sich beim Erkalten aus den betreffenden Lösungen als blättrig krystallisirter Körper ab. Wenig loslich in kaltem Alkohol, mehr in warmem. Wasser wirkt zersetzend ein (19).

Acetylverbindung, $(C_6H_4NO_2)CH[C_7H_6NH \cdot C_2H_3O]_2$. Durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid. Krystallisirt aus Alkohol in lichtgelben Krystallkörnern vom Schmp. 136°. In Wasser nicht löslich; in kaltem Alkohol und Aether leicht löslich (18).

Benzoylverbindung, $(C_6H_4NO_2)CH[C_7H_6 \cdot NHC_7H_5O]_2$. Durch Erhitzen der Nitrodiamidobase mit Benzoësäure auf 120—130°. Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schwach gelblichen Nädelchen vom Schmp. 152°. In

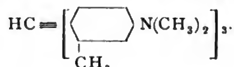
Alkohol und Aether in der Kälte schwer löslich, beim Erwärmen leicht löslich (18).

Die von KLINGER und PITSCHKE als »p-Leukotoluidin« und als »p-Rostoluidin« angesprochenen Verbindungen (20) gehören nach einer neueren Untersuchung von GREEN nicht zu den Triphenylmethanverbindungen (21).

Tritolylmethan, $C_{22}H_{22}$, $CH(C_6H_4CH_3)_3$. Aus Triamidotritolylcarbinol durch Diazotirung etc. erhalten (wie Triphenylmethan aus Pararosanilin). Weisse Krystalle. Schmp. 73°. Siedep. 376—377° (22). Ein Gemisch mehrerer stellungsisomerer Tritolylmethane erhielten ELBS und WITTICH durch Einwirkung von Chlorpikrin oder Chloroform auf Toluol in Schwefelkohlenstofflösung bei Anwesenheit von Aluminiumchlorid. Es entstehen daneben Anthracenderivate. Zeigt wenig Neigung zur Krystallisation, bildet bei 10° eine halbfeste Masse (23).

Triamidotritolylmethan, $C_{22}H_{25}N_3$, $CH[C_6H_3(C_6H_3)NH_2]_3$. Durch Reduction des Triamidotritolylcarbinols (erhalten durch Oxydation eines Gemisches von 1 Mol. (α)-m Xylidin und 2 Mol. o-Toluidin) mittelst Zinnchlorür. Leicht löslich in Alkohol und Aether (24).

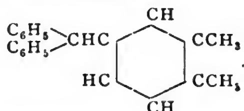
Hexamethyltriamidotritolylmethan, $C_{28}H_{37}N_3$,



Durch vierstündiges Kochen von 4 Grm. Orthoameisensäureäther, 12 Grm. Dimethylmetatoluidin und 10 Grm. Chlorzink auf dem Wasserbade. Dann wird die Masse im Wasserdampf destillirt und aus dem Rückstand durch Ammoniak die freie Base niedergeschlagen (25). Aus Dimethylmetatoluidin, Chlorkohlenoxyd und Chloraluminium und Reduction des dadurch erhaltenen Farbstoffes (25).

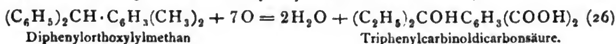
Kleine, weisse Nadeln (aus Alkohol) vom Schmp. 190—191°. Mit Säuren bildet die Base leicht lösliche Salze. Durch Oxydation entsteht ein blauer Farbstoff.

Diphenyl-o-Xylylmethan, $C_{21}H_{20}$,



Benzhydrol in einem Ueberschuss von reinem o-Xylol gelöst, wird in einem Rundkolben mit Phosphorsäureanhydrid versetzt und die Mischung 4 Stunden lang im Oelbade bis zum Sieden erwärmt. Die erkaltete Reactionsmasse wird mit Wasser und Natronlauge behandelt und das abgeschiedene Oel destillirt. Nach dem Versieden des überschüssigen Orthoxylols geht über 360° ein Oel über, das zur Reinigung zwei Mal fractionirt wird und bald zu einer festen Krystallmase erstarrt.

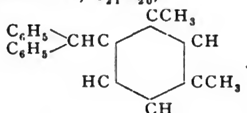
Das Diphenylorthoxylylmethan krystallisirt aus Alkohol in büschelig vereinigten langen, glänzenden Nadeln, die bei 68·5° schmelzen und über 360° sieden. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig. Bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entstehen, neben anderen öligen Produkten, Benzophenon und Triphenylcarbinoldicarbonsäure,



$$(C_6H_5)_2CH\cdot C_6H_3(CH_3)_2 + 7O = 2H_2O + (C_2H_5)_2COHC_6H_3(COOH)_2 \quad (26)$$

Diphenylorthoxylylmethan — Triphenylcarbinoldicarbonsäure.

Diphenyl-m-Xylylmethan, $C_{21}H_{20}$,

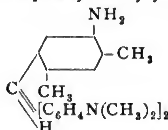


Aus Benzhydrol, Metaxylol und Phosphorsäureanhydrid. Krystallisirt in ziemlich grossen, sechsseitigen- unter einander verwachsenen Prismen. Es schmilzt bei 61·5 und destillirt über 360°. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol und Ligroïn. Die Lösungen zeigen eine schwach bläuliche Fluorescenz. Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder vorteilhafter mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bilden sich

Diphenylmethylphtalid, $C_{21}H_{16}O_2$, $(C_6H_5)_2:C \underset{O \cdot CO}{\text{———}} C_6H_3CH_3$, und

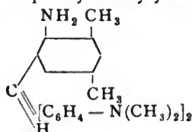
Diphenylphtalidcarbonsäure, $C_{21}H_{14}O_4$, $(C_6H_5)_2:C \underset{O \cdot OC}{\text{———}} C_6H_3COOH$ (26).

Tetramethyltriamidodiphenyl-m-xylylmethan, $C_{25}H_{31}N_3$,



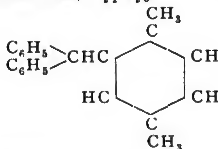
Aus Tetramethyldiamidobenzhydrol, as-Metaxylidin und concentrirter Schwefelsäure. Die Base krystallisirt aus Aether und Ligroïn in weissen bei 158° schmelzenden Nadeln. Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd entstehen blaustichige, grüne Farbstoffe (27).

Tetramethyltriamidodiphenyl-m-xylylmethan, $C_{25}H_{31}N_3$,



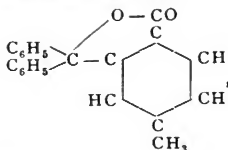
Aus Tetramethyldiamidobenzhydrol, as-Metaxylidin und Salzsäure. Schmp. 145°.

Diphenylparaxylylmethan, $C_{21}H_{20}$,

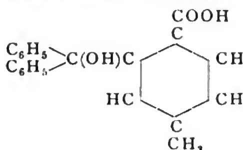


Aus Benzhydrol, Paraxylylmethan und Phosphorsäureanhydrid. — Aus Aether krystallisirt es in glänzenden, prismatischen, monosymmetrischen Krystallen, die bei 62° schmelzen, über 360° destilliren und sich in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig sehr leicht lösen. Durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung

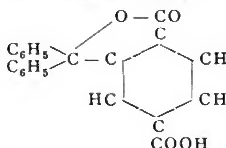
wird die Base nicht angegriffen. Beim Kochen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure entsteht: Methyldiphenylphtalid, $C_{21}H_{16}O_2$,



Methyltriphenylcarbinolmetacarbonsäure $C_{21}H_{18}O_3$,



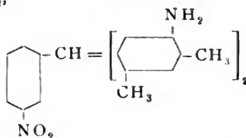
und Triphenylmethananhydrocarbonsäure, $C_{21}H_{14}O_4$,



(28) (s. LADENBURG, Bd. 9, pag. 138).

Phenyl-Di-p-Xylylmethan, $C_{23}H_{24}$, $C_6H_5\cdot CH[C_6H_3(CH_3)_2]_2$. Aus Phenyl-p-Xylylcarbinol, p-Xylol und Phosphorsäureanhydrid oder aus Di-p-Xylylbenzol Benzol und Phosphorsäureanhydrid. Beim Erhitzen des Pinakolins, $C_6H_5COC[C_6H_3(CH_3)_2]_2$, mit Natronkalk auf 320°. — Krystallisirt aus Ligroïn in Prismen, die bei 92·5° schmelzen, oberhalb 360° sieden und in Alkohol, Aether leicht löslich sind.

Metanitrophenyldiamidometaxylylmethan, $C_{23}H_{25}N_3O_2$, $C_6H_4NO_2$ $CH[C_6H_2(CH_3)_2NH_2]_2$,



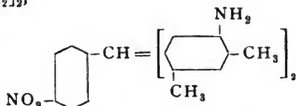
Aus Metanitrobenzaldehyd, schwefelsaurem, asymmetrischem Metaxylidin und concentrirter Schwefelsäure. — Krystallisirt aus Weingeist in feinen Blättchen. Schmp. 91—92°. In kaltem Weingeist sehr wenig löslich, in heissem reichlich, ebenso in Aether, Benzol. Schwache Base, deren Salze sich beim Kochen mit Wasser zersetzen.

Salzsaures Salz, $C_{23}H_{25}N_3O_2\cdot 2HCl$, schwach gelbliche Blättchen. Platindoppelsalz, $C_{23}H_{25}N_3O_2\cdot H_2PtCl_6$. Graugelber, krystallinischer Niederschlag.

Acetylverbindung, $(C_6H_4NO_2)CH(C_8H_8NH\cdot C_2H_3O)_2$, aus Aether in kleinen, hellgrauen Nadeln, die bei 131—132° schmelzen.

Benzoylverbindung, $(C_6H_4NO_2)CH(C_8H_8NHC_7H_5O)_2$, gelbliche Nadeln aus warmem Weingeist. Schmp. 185—186° (30).

Paranitrophenyldiamidometaxylylmethan, $C_{23}H_{25}N_3O_2$, $C_6H_4NO_2$ $CH[C_6H_2(CH_3)_2NH_2]_2$,



Aus Paranitrobenzaldehyd, asymmetrischem Metaxylidin und concentrirter Schwefelsäure. Aus Weingeist in hellgelben, glänzenden Nädelchen. Schmp. 89—90°.

Salzsaures Salz, $C_{23}H_{25}N_3O_2\cdot 2HCl$. Gelbliche, flache Nadeln. In heissem Alkohol, leicht löslich, in Wasser wenig.

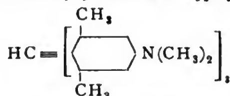
Platindoppelsalz, $C_{23}H_{25}N_3O_2\cdot H_2PtCl_6$. Gelbe Krystallkörner, in kaltem Alkohol, wenig löslich, in heissem beträchtlich. Kochendes Wasser wirkt zersetzend.

Acetylverbindung, $(C_6H_4NO_2)CH(C_8H_8NHC_2H_3O)_2$. Durch Essigsäureanhydrideinwirkung erhalten. Kleine, hellgelbe, krystallinische Körner. Schmp. 88°. Leicht löslich in heissem Alkohol.

Benzoylverbindung, $(C_6H_4NO_2)CH(C_8H_8NHC_7H_5O)_2$. Seideglänzende, schwach gelbliche Nadeln. Schmp. 191—192° (30).

Tri-p-Xylylmethan, $CH[C_6H_3(CH_3)_2]_3$. Aus p-Dixylylcarbinol, p-Xylol und Phosphorsäureanhydrid. Krystallkörner, die bei 188° schmelzen. Leicht löslich in Aether und Benzol, weniger in Alkohol (31).

Hexamethyltriamidotrixylylmethan, $C_{31}H_{37}N_3$,



Aus Orthoameisensäureäther, Dimethyl-s-metaxylidin und Chlorzink. Krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln. Schmp. 134—135°. Bei der Oxydation entsteht ein grüner Farbstoff (32).

Tetramethyldiamidopropyltriphenylmethan, $C_{26}H_{32}N_2$, $C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot CH[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]_2$. Cuminol wird mit Dimethylanilin, Zinkchlorid und ein wenig Wasser tagelang bei 120° digerirt. — Krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln oder Prismen, die bei 118—119° schmelzen. Die Base ist dem Leukomalachitgrün vollkommen analog zusammengesetzt. Bei gelinder Oxydation entsteht ein grüner Farbstoff, das Cuminolgrün. Durch Salpetersäureeinwirkung wird unter gleichzeitiger Abspaltung der Propylgruppe Hexanitrotetramethyldiamidotriphenylmethan gebildet. Hellgelbe Nadeln, Schmp. 206°.

Salzsaures Salz, $C_{26}H_{32}N_2\cdot 2HCl$. Weisses, krystallinisches, hygroskopisches Pulver.

Pikrat, $C_{26}H_{32}N_2\cdot 2C_6H_2(NO_2)_3OH$. Zeisiggrüne Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 156° schmelzen. Explodirbar.

Jodmethylat, $C_{26}H_{32}N_2\cdot 2CH_3J$. Durch 12stündiges Erhitzen der Leukobase mit Jodmethyl und Methylalkohol bei 115°. In kaltem Wasser schwer löslich, in heissem leicht. Schmp. 200°.

Platindoppelsalz, $C_{26}H_{32}N_2 \cdot (HCl)_2 + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Körper. In Wasser wenig löslich, in Alkohol noch schwerer (33).

Metanitrophenyldiparamidophenisobutylmethan, $C_{27}H_{33}N_3O_2$, $(C_6H_4NO_2)CH[C_6H_3(C_4H_9)NH_2]_2$. Aus m-Nitrobenzaldehyd, p-Amidoisobutylbenzol und concentrirter Schwefelsäure. Glimmerartige, hellgelbe Blättchen vom Schmp. 64—65°.

Benzoylverbindung, $(C_6H_4NO_2)CH(C_{10}H_{12}NHC_7H_5O)_2$. Bereitet mittelst Benzoësäureanhydrid. Aus heissem Alkohol gelbliche Blättchen. Schmelzpunkt 113—114° (34).

Paranitrophenyldiparamidophenisobutylmethan, $C_{27}H_{33}N_3O_2$, $(C_6H_4NO_2)CH[C_6H_3(C_4H_9)NH_2]_2$, aus p-Nitrobittermandelöl, schwefelsaurem p-Amidoisobutylbenzol und concentrirter Schwefelsäure. Seideglänzende, gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmp. 125—126°. Wenig löslich in Aether und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, in Chloroform und Benzol.

Salzsaures Salz, $C_{27}H_{33}N_3O_2 \cdot 2HCl$. Hellgelbe Blättchen aus heissem Weingeist. Durch überschüssiges Wasser erfolgt Zersetzung.

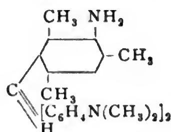
Platindoppelsalz, $C_{27}H_{33}N_3O_2 \cdot H_2PtCl_6$. Gelbe Blättchen, leicht löslich in kochendem Weingeist; kochendes Wasser scheidet freie Base aus.

Acetylverbindung, $(C_6H_4NO_2)CH(C_{10}H_{12}NHC_2H_3O)_2$. Durch Essigsäureanhydrideinwirkung. Gelbe Körner vom Schmp. 114°. Leicht löslich in Benzol, in warmem Alkohol und Aether.

Benzoylverbindung, $(C_6H_4NO_2)CH(C_{10}H_{12}NHC_7H_5O)_2$. Gelbliche Nadeln vom Schmp. 125—126°. Löslichkeit gross in Aether, Benzol, Chloroform und in kochendem Alkohol (34).

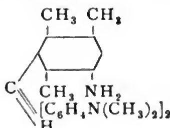
Phenyl-p-Xylyl-p Cymylmethan, $C_{25}H_{28}$, $(CH_3)_2C_6H_3CH(C_6H_5)C_6H_3(CH_3C_3H_7)$. Aus Phenylcymylcarbinol, p-Xylol und Phosphorsäureanhydrid. — Oel, Siedep. oberhalb 360° (35).

Tetramethyltriamidodiphenylmesylmethan,



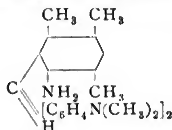
Aus Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Mesidin und concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure. Schmp. 142°. Giebt bei der Oxydation einen blaustichig-grünen Farbstoff (36).

Tetramethyltriamidodiphenyl-ψ-cumylmethan,



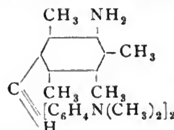
Aus Tetramethyldiamidobenzhydrol mit ψ-Cumidin und concentrirter Schwefelsäure. Schmp. 132°. Liefert bei der Oxydation ein stark blaustichiges Grün.

β-Derivat: Aus Tetramethyldiamidobenzhydrol mit ψ-Cumidin und Salzsäure:



(36). Schmp. 163—164°. Oxydirt sich sehr schlecht (36).

Tetramethyltriamidodiphenylisodurylmethan,



Aus Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Isoduridin und concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure. Schmp. 157°. Liefert bei der Oxydation einen blaugrünen Farbstoff (36).

Carbinsubstituirte Triphenylverbindungen.*)

Triphenylchlormethan (Triphenylcarbinolchlorid), $C_{19}H_{15}Cl$, $CCl(C_6H_5)_3$, wurde zuerst von HEMILIAN durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Triphenylcarbinol erhalten (1), E. und O. FISCHER verbesserten diese Methode folgendermaassen:

Das aus Triphenylcarbinol und Phosphorpentachlorid dargestellte, in der Wärme flüssige Reactionsprodukt wird in der 5- bis 6 fachen Menge trockenen, leicht flüchtigen Ligroins gelöst, vom Phosphorpentachlorid abfiltrirt und die Lösung auf ein möglichst kleines Volumen verdampft. Beim Abkühlen scheidet sich das gebildete Triphenylchlormethan aus (2).

Als Nebenprodukt entsteht es bei der Triphenylmethandarstellung aus Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Aluminiumchlorid (3). — Krystalle (aus Ligroïn). Schmelzpunkt der nicht ganz reinen Verbindung zwischen 105—115° (1). Beim Erhitzen über 200° entsteht unter Salzsäureentwicklung ein Gemenge von Triphenylmethan und Diphenylenphenylmethan, $C_{19}H_{14}$ (2). Bildet beim Erwärmen mit absolutem Alkohol den Carbinoläthyläther, $C(OC_2H_5)(C_6H_5)_3$ (1, 4).

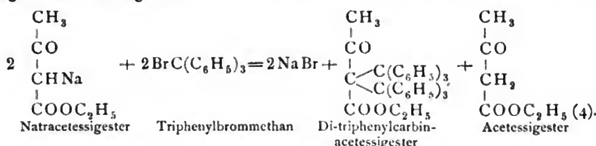
*) 1) HEMILIAN, Ber. 7, pag. 1207. 2) FISCHER, Ann. 194, pag. 257. 3) FRIEDEL, CRAFTS, Ann. chem. (6) 1, pag. 502. 4) ALLEN und KÖLLIKER, Ann. 227, pag. 107. 5) SCHWARZ, Ber. 14, pag. 1520. 6) ELBS, Ber. 17, pag. 700. 6) HINTZE, Zeitschr. f. Kryst. 9, pag. 545. 8) FISCHER, Ann. 194, pag. 260. 9) BOUVEAULT, Bull. soc. chim. (3) 9, pag. 373. 10) GROTH, Journ. 1881, pag. 518. 11) ELBS und TÖLLE, Journ. pr. Ch. 32, pag. 624 und Ber. 19 Ref., pag. 23. 12) GROTH, Journ. 1881, pag. 853. 13) HANRIOT und SAINT PIERRE, Compt. rend. 108, pag. 1121. 14) ELBS, Ber. 16, pag. 1276. 15) ELBS, Ber. 17, pag. 702. 16) NAUEN, Ber. 17, pag. 442. 17) HEMILIAN und SILBERSTEIN, Ber. 17, pag. 741. 18) HEMILIAN, Ber. 7, pag. 1206. 19) ELBS, Ber. 16, pag. 1274. 20) FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. chem. (6) 1, pag. 500. 21) E. und O. FISCHER, Ber. 14, pag. 1944. 22) GROTH, Journ. 1881, pag. 518. Zeitschr. f. Kryst. 5, pag. 476. 23) E. und O. FISCHER, Ann. 194, pag. 271. 24) HEMILIAN, Ber. 7, pag. 1208. 25) ALLEN und KÖLLIKER, Ann. 227, pag. 116. 26) HINTZE, Journ. 1884, pag. 462. 27) BAEYER und LÖHR, Ber. 23, pag. 1621. 28) TSCHACHER, Ber. 21, pag. 190. 29) THÖRNER, Ann. 189, pag. 123. 30) E. und O. FISCHER, Ann. 194, pag. 283.

Durch Zinkäthyleinwirkung wird Triphenylmethan regenerirt (2). Durch Wasserzusatz wird es in Triphenylcarbinol und Salzsäure gespalten. Quecksilbercyanid wandelt es in Triphenylacetonitril, $C(CN)(C_6H_5)_3$, um (s. dort).

Triphenylbrommethan, $C_{19}H_{15}Br$, $CBr(C_6H_5)_3$. Durch Einwirkung von Brom auf Triphenylmethan in Schwefelkohlenstofflösung bei gewöhnlicher Temperatur im Sonnenlicht (5). Quantitativ erhält man dasselbe nach ALLEN und KÖLLIKER:

„Triphenylmethan wird in einem langhalsigen Kolben auf 130° im Oelbade erhitzt und die berechnete Menge Brom mittelst eines Tropftrichters langsam zugesetzt. Zum Schluss der Operation wird die Temperatur bis auf 150° gesteigert, dann die geschmolzene Masse in einer flachen Schale unter einer Glasglocke neben Natronkalk gestellt und, wenn die Masse an der Luft nicht mehr raucht, in Schwefelkohlenstoff gelöst, aus dem sich das Triphenylbrommethan in hellgelben Krystallen ausscheidet (4). —

Hexagonal rhomboëdrische Krystalle (4, 7). Schmp. 152°. Zersetzt sich nicht durch Wasser, sogar beim Kochen mit Alkali nicht. Durch schwaches Erwärmen mit rauchender Salpetersäure, oder besser durch Kochen mit Eisessig wird Triphenylcarbinol gebildet. Bei Berührung mit Weingeist geht es in den Triphenylcarbinoläther über, $C(OC_2H_5)(C_6H_5)_3$, Natracetessigäther wirkt nach folgender Gleichung ein:



Rhodanammonium bildet aus Triphenylbrommethan Triphenylmethylrhodanid, diamantglänzende Prismen, Schmp. 137°. Cyankalium wirkt unter Bildung von Triphenylacetonitril ein (7).

Triphenylacetonitril, $C_{20}H_{15}N$, $C(CN)(C_6H_5)_3$. Nach FISCHER (8) gewinnt man dasselbe in fast quantitativer Weise durch einstündiges Erhitzen von reinem Triphenylmethanchlorid mit einem Ueberschuss von Quecksilbercyanid auf 150—170°. Die erkaltete und zerriebene Schmelze wird mit Benzol ausgekocht, filtrirt und aus dem Filtrat durch fractionirte Fällung mit Ligroïn das Nitril ziemlich rein erh ltnn, das schliesslich noch aus heissem Eisessig umkrystallisirt wird. Aus Triphenylmethanbromid mit Cyankalium (6) oder mit Quecksilbercyanid (9). Farblose, lange, monokline, dreiseitige Prismen (10). Schmp. 127·5°. Leicht löslich in heissem Benzol und Eisessig. Destillirt bei hoher Temperatur unzersetzt. Durch Reduction entsteht das Triphenyläthylamin, $CH_2NH_2C(C_6H_5)_3$. Alkoholisches Kali verseift das Nitril spurenweise zur Triphenylessigsäure $(C_6H_5)_3{\equiv}C{\cdot}COOH$; in der Hauptsache wird aber dadurch ein polymeres Nitril gebildet, das in farblosen Nadeln krystallisirt, indifferenter Natur ist und bei 210° schmilzt.

Triphenylessigsäure, $C_{20}H_{16}O_2$, $C(COOH)(C_6H_5)_3$, kann mit mässiger Ausbeute aus dem Triphenylacetonitril durch mehrstündiges Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure auf 200—220° erhalten werden. Die entstandene Säure wird vom unveränderten Nitril durch das im Wasser leichtlösliche Natriumsalz getrennt (8). Durch Erhitzen der Kaliumverbindung des Triphenylmethans im Kohlensäurestrom auf 200°, $CK(C_6H_5)_3 + CO_2 = C(COOK)$

$(C_6H_5)_3$ (13). Aus Trichloressigsäure (250 Grm.), Benzol (340 Grm.) und Aluminiumchlorid (250 Grm.) (11). Das Gemisch wird am Rückflusskühler erwärmt, dann mit Wasserdampf destillirt, der Rückstand mit wässrigem Ammoniak behandelt, filtrirt und aus dem Filtrat die Säure durch Hinzufügen von Salzsäure gefällt. Ausbeute 5%. — Krystallisirt in farblosen, compacten, monoklinen Krystallen, oder bei kleineren Mengen in feinen, sechsseitigen Blättchen oder Prismen (12). In Eisessig und Alkohol leicht löslich, schwerer in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Der Schmelzpunkt ist nicht scharf, da es bei 230° zu erweichen beginnt und erst über 260° schmilzt, was von theilweiser Zersetzung in Kohlensäure und Triphenylmethan herrührt (8). Schmp. 264° (13). Beim raschen Erhitzen sublimirt ein Teil unzersetzt. Durch ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure findet Nitrirung statt. Wird von Kaliumpermanganat oder von Chromsäure in Eisessiglösung nur sehr langsam angegriffen. Sehr schwache Säure, deren neutrale Salze nur auf Umwegen zu erhalten sind. Rauchende Schwefelsäure bildet die Sulfotriphenylessigsäure, $C_{20}H_{16}SO_5$, die ebenso, wie ihr Bariumsalz, in Wasser leicht löslich ist.

Triphenylmethylamin, $C_{19}H_{17}N$, $C(NH_2)(C_6H_5)_3$. Ammoniakgas wird in eine Benzollösung (15, 17) oder in eine auf 130° erwärmte Naphtalinlösung (16) des Triphenylbrommethans geleitet. ELBS (15) erhielt nach folgendem Verfahren 90% Ausbeute:

Man leitet durch die Lösung des Bromids in Benzol zuerst ½ Stunde lang trockenes Ammoniakgas, dann Wasserdampf; das Benzol destillirt ab, das gebildete Bromammonium löst sich in Wasser und das freie Amin bleibt als gelbliches Oel zurück, welches beim Erkalten erstarrt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Aether rein erhalten wird.

Farblose, glänzende Nadeln, die bei 103° (17), 102° (16), 105° (15) schmelzen und nicht ohne Zersetzung destillirt werden können. Sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether, schwieriger in Alkohol, unlöslich in Wasser.

Durch rauchende Salpetersäure, concentrirte Schwefelsäure oder durch Kochen mit Essigsäureanhydrid bildet sich unter Abspaltung der Amidogruppe das Triphenylcarbinol, $C(OH)(C_6H_5)_3$ (15, 16). Versetzt man das salzsaure Triphenylmethylamin mit Kaliumnitrit, so scheidet sich ebenfalls reines Triphenylcarbinol aus. Cyansaures Kalium ist ohne Einwirkung auf die Base, Schwefelkohlenstoff reagirt auch nicht mit derselben.

Die Salze des Triphenylamidomethans krystallisiren alle mit Krystallwasser. Sie sind im allgemeinen leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser und werden durch letzteres aus der alkoholischen Lösung gefällt. Sie haben sämmtlich einen bitteren Geschmack. Im Gegensatz zur freien Base werden die Salze schon beim Kochen mit Wasser in das Carbinol gespalten (17).

Salzsaures Salz, $C_{19}H_{17}NHCl$. Bei 110° getrocknet. Farblose Nadeln, Schmelzpunkt 244°, in concentrirter Salzsäure fast unlöslich. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure tritt Zersetzung ein in Triphenylcarbinol und Salmiak (15).

Platindoppelsalz, $[(C_6H_5)_3CNH_2HCl]_2PtCl_4 + 7\frac{1}{2}H_2O$. Goldgelbe Blättchen, die bis 340° nicht schmelzen, hygroskopisch, aber in Wasser schwer löslich sind (17). Beim Erwärmen wird es im Sinne der folgenden Gleichung zersetzt:



$$[(C_6H_5)_3CNH_2HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O = 2(C_6H_5)_3COH + (NH_4Cl)_2PtCl_4 \quad (15).$$

Salpetersaures Salz, atlasglänzende, weisse Blättchen.

Oxalsaures Salz, blendend weisser Niederschlag. Aus heisser, alkoholischer Lösung farblose Krystallkörner, Schmp. 253° (15b). In Alkohol, auch beim Erwärmen schwer löslich.

Jodadditionsprodukte.

Jod und Triphenylamidomethan in Schwefelkohlenstofflösung reagiren auf einander unter Bildung von zwei verschiedenen Jodadditionsprodukten. Das erstere, $(C_6H_5)_3CNH_2J_2$, bildet dunkelrothe, durchsichtige Prismen, schwer löslich in Chloroform, leichter in Schwefelkohlenstoff, fast gar nicht in Ligroïn. Durch Schütteln mit Quecksilber oder besser mit Silber in Schwefelkohlenstofflösung wird derselben alles Jod entzogen und es bleibt die reine Base zurück.

Das letztere, $[(C_6H_5)_3CNH_2]_2J_5$, bildet schwarze, metallglänzende, undurchsichtige Säulen oder Tafeln, die sehr unbeständig sind und Jod schon beim längeren Liegen an der Luft verlieren. Unlöslich in Ligroïn, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. Durch metallisches Silber wird ihnen alles Jod entzogen. Diese beiden Jodadditionsprodukte bilden sich in verschiedenen Mengenverhältnissen, je nach den angewandten Lösungsmitteln, — in Schwefelkohlstofflösung entstehen fast immer die rothen Krystalle, in Chloroformlösung hingegen ausschliesslich die schwarzen (17).

Bromadditionsprodukt, $(C_6H_5)_3CNH_2Br_2$. Aus Triphenylamidomethan und Brom in Chloroformlösung. Körnige, gelbe bis dunkelrothe Krystalle. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroïn. Beim Kochen mit Alkohol oder Benzol wird Triphenylamidomethan zurückgebildet. Silber nimmt alles Brom von der Verbindung auf. — Chlor wirkt auf Triphenylamidomethan zersetzend ein, unter gleichzeitiger Bildung von Triphenylcarbinol (17).

Acetylamidotriphenylmethan, $C_{21}H_{19}NO$, $(C_6H_5)_3CNHCH_3CO$. Beim mässigen Erwärmen von Amidotriphenylmethan mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade. Die Lösung wird in kaltes Wasser gegossen und der dadurch abgeschiedene Niederschlag aus Alkohol umkrystallisirt. Feine, weisse Nadeln. Schmp. 207—208°. Leicht löslich in Aether und Chloroform (17).

Methylamidotriphenylmethan, $C_{20}H_{19}N$, $(C_6H_5)_3CNH(CH_3)$. Beim Einleiten von trockenem Methylamingas in eine heisse Benzollösung des Triphenylmethanbromids. — Farblose Prismenaggregate, Schmp. 73°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

Das salzsaure Salz, $C_{20}H_{19}N \cdot HCl$, wird durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in eine wasserfreie Lösung der Methylbase als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser. Heisses Wasser führt es in Triphenylcarbinol und salzsaures Methylamin über.

Platinsalz, $[(C_6H_5)_3CNHCH_3HCl]_2PtCl_4 + 6H_2O$. Gelbe, prismatische Krystalle, die beim Kochen mit Wasser zersetzt werden.

Jodadditionsprodukt, $[(C_6H_5)_3CNHCH_3]_2J_7$. Durch Einwirkung von Jod (3 Grm.) auf die Methylbase (2·5 Grm.) in Schwefelkohlenstofflösung. Nach 24 Stunden scheiden sich blauschwarze, lange, metallglänzende Nadeln aus. Verliert an der Luft schon Jod. Brom liefert ein im höchsten Maasse unbeständiges Bromadditionsprodukt (17).

Dimethylamidotriphenylmethan, $C_{21}H_{21}N$, $(C_6H_5)_3CN(CH_3)_2$. Beim Einleiten von trockenem Dimethylamingas in eine erwärmte, wasserfreie Benzollösung des Triphenylmethanbromids. Vom gebildeten bromwasserstoffsauren Dimethylamin wird abfiltrirt und das Filtrat eingedunstet.

Durch Umkrystallisiren aus Ligroïn erhält man grosse, salmiakähnliche, farblose Krystallaggregate. Schmp. 97°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausser in Wasser.



Salzsaures Salz, weisser, krystallinischer Niederschlag. Die wässrige Lösung scheidet schon beim mässigen Erwärmen Triphenylcarbinol aus.

Platinsalz, $[(C_6H_5)_3CN(CH_3)_2HCl]_2PtCl_4$, krystallinischer, dunkelgelber Niederschlag, scheidet sich aus den betreffenden alkoholischen Lösungen beim Stehenlassen ab.

Jodadditionsprodukt. (Der Jodgehalt war bei verschiedenen Analysen nicht constant, deutete jedoch stets auf etwas über 4 Atome Jod hin.) Aus der Dimethylbase und Jod in Schwefelkohlenstofflösung. Grauschwarze Nadeln; sehr unbeständig unter Jodabgabe (17).

Phenylamidotriphenylmethan, $C_{25}H_{21}N$, $(C_6H_5)_3CNHC_6H_5$. Bildet sich beim Vermischen von Triphenylmethanbromid (2 Mol.) mit Anilin (2 Mol.) in Benzollösung (15, 17). Krystallisirt aus Alkoholäther in sehr schönen, farblosen, hexagonalen Prismen, die bei 144·5° (17), 146° (15) schmelzen. In Alkohol sehr schwer löslich, leichter in Aether und Ligroïn, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Durch concentrirte Säuren wird es schon in der Kälte in Triphenylcarbinol und das Anilinsalz der betreffenden Säure übergeführt. Es hat keine basischen Eigenschaften mehr und bildet keine Salze.

Nitrosotriphenylmethylanilin, $C_{25}H_{20}N_2O$, $(C_6H_5)_3CNNOC_6H_5$, bildet sich beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Amins mit überschüssigem Amylnitrit. Farblose, concentrisch gruppirte Prismen, die beim raschen Erhitzen schon bei 90° heftig explodiren, beim langsamen Erwärmen gegen 156° schmelzen. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Durch Platinchloridzusatz findet Spaltung statt, in Triphenylcarbinol und Diazobenzolplatinchlorid (15):

$$2(C_6H_5)_3CNNOC_6H_5 + PtCl_4, 2HCl = 2(C_6H_5)_3COH + (C_6H_5NNCl)_2PtCl_4.$$

Triphenylmethylanilintetrasulfonsäure, $C_{25}H_{21}NS_4O_{12}$, $(C_6H_4SO_3H)_3CNHC_6H_4SO_3H$. Aus Triphenylmethylanilin und Pyroschwefelsäure bei höchstens 60° C. In Wasser äusserst leicht löslich. In wässriger, saurer oder neutraler Lösung farblos, in alkalischer tief orangegelb. Die Salze sind in Wasser leicht löslich.

Das Bariumsalz, $(C_6H_4)_3CNHC_6H_4(SO_3)_4Ba_2$, wird durch Eingiessen der wässrigen Lösung in Alkohol als weisser, krystallinischer Niederschlag ausgefällt.

Kupfersalz, $(C_6H_4)_3CNHC_6H_4(SO_3)_4Cu_2$. Moosgrüne, blumenkohlartige Massen (15).

Benzylamidotriphenylmethan, $C_{26}H_{23}N$, $(C_6H_5)_3CNH(C_6H_5CH_2)$, erhält man aus Triphenylmethylamin mit Benzylchlorid und Ausfällen des so entstandenen salzsauren Salzes durch Ammoniak. Prismen, in Alkohol und Aether leicht löslich, Schmp. 110°.

Salzsaures Salz, $C_{19}H_{15}NH(C_7H_7)HCl$, Nadeln. Schmp. 249°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

o-Toluido-Amidotriphenylmethan, $C_{26}H_{23}N$, $(C_6H_5)_3CNH(C_6H_4CH_3)$. Aus Triphenylbrommethan und Orthotoluidin. Glänzende Prismen aus ätherischer Lösung. Schmp. 142°. Die Salze sind sehr leicht zersetzbar (15).

p-Toluido-Amidotriphenylmethan, $C_{26}H_{23}N$, $(C_6H_5)_3CNH(C_6H_4CH_3)$. Aus Triphenylbrommethan und p-Toluidin. Schöne Krystalle aus Aether. Schmelzpunkt 177°. Die Salze sind unbeständig.

Nitrosoderivat, $C_{26}H_{22}N_2O$, $(C_6H_5)_3CN(NO)C_6H_4(CH_3)$. Durch Zusatz von Amylnitrit zu der ätherischen Lösung der Base gewonnen. Flache, gelbliche Prismen, die bei 145—148° schmelzen. In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich (15).

Triphenylcarbinol, $C_{19}H_{16}O$, $(C_6H_5)_3COH$. Durch Zersetzung des Triphenylbrommethans (s. dort) mit Wasser oder durch Oxydation des Triphenyl-

methans mit Chromsäure (18). Entsteht auch durch Wassereinwirkung auf das Reactionsprodukt von Chlorpikrin (1 Mol.), Benzol (3 Mol.) und Aluminiumchlorid (19), oder von Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Aluminiumchlorid (20). Eine Ausbeute von 85–90 % erhält man nach folgendem Verfahren:

Triphenylmethan wird in der 5fachen Menge Eisessig gelöst und unter Erwärmen auf dem Wasserbad allmählich ein Ueberschuss von Chromsäure hinzugefügt, bis eine mit Wasser gefällte Probe sofort Krystalle abscheidet, welche beim Kochen nicht mehr schmelzen. Die Oxydation ist bei Mengen von 10–15 Gr. in 1–1½ Stunden beendigt. Durch Fällen mit Wasser erhält man reines Carbinol (21).

Hexagonal rhomboëdrische Krystalle (18, 22), leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol. Schmp. 159° (23), 161° (19), 162·5° (20). Destillirt unzersetzt oberhalb 360°. Lässt sich über Natronkalk unzersetzt destilliren, verdünnte Mineralsäuren sind auch ohne Einwirkung. Acetylchlorid, Benzoylchlorid bilden höchst unbeständige Ester, die sehr leicht wieder in das Carbinol zerfallen. Phosphorpentachlorid bildet das Triphenylchlormethan, $CCl(C_6H_5)_3$. Phosphorsäureanhydrid wirkt auf eine Benzollösung des Triphenylcarbinols ein unter Bildung von Diphenyl und Triphenylmethan. Die Wasserabspaltung findet dabei nach folgender Gleichung statt:

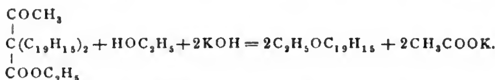


$$(C_6H_5)_3COH + 2C_6H_6 = (C_6H_5)_2 + (C_6H_5)_3CH + H_2O.$$

Ebenso erhält man mit Toluol und Phosphorsäureanhydrid Diphenyltolylmethan (s. dort).

Methyläther, $C_{20}H_{18}O$. Aus Triphenylchlormethan und Methylalkohol, $(C_6H_5)_3CCl + CH_3OH = (C_6H_5)_3CCH_3O + HCl$, Tafeln (aus Holzgeist). Schmp. 82° (20).

Aethyläther, $C_{21}H_{20}O$. Durch Erwärmen des Triphenylchlormethans mit absolutem Alkohol und Eingiessen des Reactionsproduktes in Wasser (24). Molekulare Mengen von Triphenylcarbinbromür, $C_{19}H_{15}Br$, und Natriumalkohol werden in alkoholischer Lösung erwärmt. Durch Verseifung des Di-triphenylcarbinacetessigesters mittelst alkoholischer Kalilauge (25):



$$\begin{array}{l} COCH_3 \\ | \\ C(C_{19}H_{15})_2 + HOC_2H_5 + 2KOH = 2C_2H_5OC_{19}H_{15} + 2CH_3COOK. \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Kleine, undeutliche monokline Krystalle (26), die bei 83° (25) schmelzen und bei vorsichtigem Erwärmen im Luftstrom unzersetzt destilliren. In Aether, Benzol und heissem Alkohol sind sie leicht löslich.

Acetat, $C_{21}H_{18}O_2$, entsteht aus dem Triphenylcarbinäthyläther und Chloracetyl:



$$C_2H_5OC(C_6H_5)_3 + C_2H_3OCl = C_2H_5Cl + C_2H_3OOC(C_6H_5)_3.$$

Glasglänzende Prismen. Schmp. 99° (aus Aether umkrystallisirt) (25).

Amidoderivate des Triphenylcarbinols, siehe Ladenburg, Artikel: Farbstoffe, Band IV, pag. 45 u. folg. Nur das niedrigste Analogon der Rosanilinbasen, welches aber noch kein Färbevermögen besitzt, sei hier erwähnt, das in neuerer Zeit gefundene:

p-Amidotriphenylcarbinol, $C_{19}H_{17}NO$, $(C_6H_5)_2COHC_6H_4NH_2$, Paramidotriphenylmethan (s. dort) wird durch Essigsäureanhydrid acetylirt, dann mit Chromsäure oxydirt und das so erhaltene Acetylparamidotriphenylcarbinol, $(C_6H_5)_2COHC_6H_4NHC_2H_3O$, in Eisessiglösung mit verdünnter Schwefelsäure verseift und die Base durch Natronlauge oder Ammoniak ausgefällt. Kleine, farblose, warzenförmige Krystalle. Schmp. 116°. Löslich in Aether, Alkohol und Benzol, sehr schwer löslich in Ligroïn. Durch Reduction mit Zink und Salzsäure entsteht die Leukobase.

Salzsaures Salz, $(C_6H_5)_2COHC_6H_4NH_2HCl + H_2O$. Lange, rothgefärbte Nadeln. In heissem Wasser ziemlich leicht löslich, in concentrirter Salzsäure schwer löslich.

Platinchloridverbindung. Rothe Farben, schwer löslich in Wasser.

Pikrinsalz. Gelb gefärbte Flocken, in Wasser schwer löslich (27).

m-Amidotriphenylcarbinol, $C_{19}H_{17}NO$, $(C_6H_5)_2COHC_6H_4NH_2$. Durch Reduction des m-Nitrotriphenylcarbinols (erhalten durch Oxydation des m-Nitrotriphenylmethans, s. dort) mit Zinkstaub in Eisessiglösung. Die durch Natronlauge abgeschiedene Base krystallisirt aus Aether in farblosen, sternförmig angeordneten Krystallen vom Schmp. 155°.

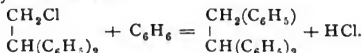
Acetylverbindung, $C_{21}H_{19}NO_2$. Durch Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid. Perlmutterglänzende Blättchen (aus Aether), Schmp. 164° (28).

Phenylditolylessigsäure, $C_{22}H_{20}O_2$, $\begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3C_6H_4)_2 \end{matrix}\!\!>\!CCOOH$. Aus dem β-Phenyltolylpinakolin, $C_6H_5 \cdot C \cdot (C_6H_4CH_3)_2COC_6H_5$, in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydirt. Wird durch wiederholtes Ausfällen der alkalisch gemachten Lösung mit Kohlensäure oder Salzsäure und Extraction mit Aether gereinigt. Amorphes, weisses Pulver. Leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol. Schmp. 78—83°. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich und bilden unkrystallisirbare, zerfliessliche Massen. Alle anderen Salze fallen gallertartig aus und sind in Wasser unlöslich (29).

Diphenyltolylcarbinol, $C_{20}H_{18}O$, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot COH(C_6H_5)_2$. Durch Oxydation des Diphenyltolylmethans mit Chromsäure in Eisessiglösung. Die Lösung wird in Wasser gegossen, wodurch die Verbindung ausfällt. Krystallisirt aus Ligroïn in sechsseitigen Tafeln oder Prismen. Schmp. 150°. Leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol. Schwieriger in Ligroïn. Destillirt unzersetzt (30).

Triphenylverbindungen, welche die Phenylgruppen nicht an demselben Kohlenstoff gebunden enthalten.*)

s-Triphenyläthan, $C_{20}H_{18}$, $(C_6H_5)CH_2CH(C_6H_5)_2$. Aus Dichloräther, $CH_2Cl - CHCl - OC_2H_5$, Benzol und Aluminiumchlorid (neben Diphenyläthan). Es bildet sich hierbei zuerst Monochloridphenyläthan, das sich mit mehr Benzol zu dem Triphenyläthan umsetzt:



$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH(C_6H_5)_2 \end{matrix} + C_6H_6 = \begin{matrix} CH_2(C_6H_5) \\ | \\ CH(C_6H_5)_2 \end{matrix} + HCl.$$

Aus Monochlordiphenyläthan, Benzol und Aluminiumchlorid. — Röthlich gefärbtes, violett fluorescirendes Oel. Siedep. über 360°. Unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether (1). Dasselbe Triphenyläthan entsteht, neben Diphenyläthan, aus Benzylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid. Nadeln. Siedepunkt 396—400°. Schwer löslich in Alkohol (2). COMBES erhielt ein Triphenyläthan durch Behandlung des Aldehyds, $C_6H_5CCl_2CHO$, mit Benzol und Aluminiumchlorid. Gelbliche Krystalle mit grüner Fluorescenz. Schmp. 205°.

Triphenylchloräthan, $C_{20}H_{17}Cl$, $CHCl(C_6H_5)CH(C_6H_5)_2$. Aus Chloral, Benzol und Aluminiumchlorid. Hexagonale Nadeln. Schmp. 84° (4).

*) 1) WAAS, Ber. 15, pag. 1128. 2) BEILSTEIN, Handwörterb. der Chemie, 3. Auflage. Bd. II., pag. 289. 3) COMBES, Compt. rend. 98, pag. 678; Ber. 17 Ref., pag. 208. 4) COMBES, Ann. chem. (6) 12, pag. 272. 4a) ELBS, Ber. 17, pag. 700. 5) DÖBNER und PETSCHOW, Ann. 242, pag. 336. 6) HEUMANN und WIERNIK, Ber. 20, pag. 2424. 7) HENDERSON, Soc. 51, pag. 225. 8) KLAUS und MERCKLIN, Ber. 18, pag. 2935. 9) BILTZ, Ber. 26, pag. 1952.

Triphenylamidoäthan, $C_{20}H_{19}N$, $(C_6H_5)_3CCH_2NH_2$. Durch Reduction des Nitrils $(C_6H_5)_3CCN$ mit Zink und Salzsäure. Schmp. 116°, gut krystallisirt. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aether. Sehr beständige Verbindung (im Gegensatz zum Triphenylamidomethan).

Salzsaures Salz, Nadeln, in Alkohol leicht löslich, in Wasser schwer. Schmp. 247°. Platindoppelsalz, aus heisser alkoholischer Lösung grosse orangegelbe Nadeln (4 a).

Tetramethyldiamidotriphenyläthan, $C_{24}H_{28}N_2$, $C_6H_5[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2CCH_3$. Acetophenon (1 Mol.) wird mit Dimethylanilin (2 Mol.) und Chlorzink (gleich der Menge des angewandten Acetophenons) 10 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 170° erhitzt. Die nicht in Reaction getretenen Substanzen werden mit Wasserdampf abgeblasen, der Rückstand wird mit Aether extrahirt und der Aetherextract mit Salzsäure angesäuert. Diese saure Lösung wird zur Reinigung wiederum mit Aether ausgezogen und dann die Base durch Natronlauge gefällt.

Als Nebenprodukte bilden sich dabei Tetramethyldiamidodiphenylmethan, $CH_2[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, und Triphenylbenzol, $(C_6H_5)_3C_6H_3$. — Hellgelbes Oel. Siedep. über 360° unter theilweiser Zersetzung; im Vacuum siedet es ohne Zersetzung. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Leicht löslich in Aether, Benzol, Petroleumäther, warmem Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Base ist der Leukobase des Malachitgrüns homolog und giebt in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd oxydirt einen beständigen blauen Farbstoff. Chromsäure erzeugt eine dunkelschwarze Fällung.

Salzsaures Salz, klebrige, fadenziehende Masse, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Quecksilberchloriddoppelsalz, amorphe Fällung. Goldchloriddoppelsalz, hellgelber, zersetzlicher Niederschlag. Platinchloridsalz, gelbe, amorphe, zersetzbare Masse. Palladiumchloriddoppelsalz, in heissem Wasser löslich, beim Stehen allmählich kystallinisch werdender Niederschlag. Pikrinsalz, öliger Niederschlag (5).

Hexamethyltriamidotriphenyläthan, $C_{26}H_{33}N_3$, $[N(CH_3)_2C_6H_4]_2CHCH_2C_6H_4N(CH_3)_2$. Durch zweitägiges Erwärmen von 80 Grm. Monochloräthylenchlorid, 220 Grm. Dimethylanilin und 100 Grm. Chlorzink. — Weisse Nadeln, büschelförmig gruppirt, vom Schmp. 125°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Alkohol, dagegen leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Aceton. Durch oxydirende Mittel entstehen verschieden nüancirte Farbstoffe (6).

β-Triphenylpropionsäure, $C_{21}H_{18}O_2$, $C(CH_2COOH)(C_6H_5)_3$. Aus dem Triphenylmethylmalonsäureester durch Spaltung mittelst alkoholischen Kalis. $(C_6H_5)_3CCH(COOC_2H_5)_2 + 2KOH = C_{21}H_{17}O_2K + K_2CO_3 + 2C_2H_5OH$ (7). Prismen. Schmp. 177°. Sehr leicht löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol.

Natriumsalz, $C_{21}H_{17}O_2Na + H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Kaliumsalz, $C_{21}H_{17}O_2K + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Silbersalz, $C_{21}H_{17}O_2Ag$. Krystallinischer Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in viel kochendem Alkohol.

Bariumsalz, $(C_{21}H_{17}O_2)_2Ba + H_2O$. Krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in kochendem Wasser, ziemlich löslich in kochendem Alkohol.

Aethylester, $C_{21}H_{17}O_2C_2H_5$. Prismen. Schmp. 81° (7).

Triphenylmethylmalonsäure, $C_{22}H_{18}O_4$, $C(C_6H_5)_3CH(COOH)_2$. Der Diäthylester bildet sich aus Natriummalonsäurediäthylester und Triphenylbrommethan, $(C_6H_5)_3CBr$, in absoluter ätherischer Lösung. Prismen. Schmp. 133°.

Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Aether. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt Kohlensäure und Alkohol aus und es entsteht die Triphenylpropionsäure (7).

Triphenylpropan, $C_{21}H_{20}$, $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Trichlor- resp. Tribromhydrin, Benzol, und Aluminiumchlorid. Gelbes Oel, siedet nicht unzersetzt über 340°. Im luftverdünnten Raum destillirt es ohne Zersetzung (8).

Triphenylvinylalkohol, $C_{20}H_{16}O$, $(C_6H_5)_2C:C(OH)C_6H_5$. Entsteht in geringer Menge aus Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloral und Aluminiumchlorid (neben Tetraphenyläthan und Diphenyldichloräthylen). Seideglänzende, monokline Krystalle, stark lichtbrechend. Schmp. 136°. In Chloroform sehr leicht löslich, schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol. Durch alkalische Permanganatlösung entsteht Benzophenon und Benzoësäure. Natriumalkoholat bildet Diphenylmethan und Benzoësäure:



$$(C_6H_5)_2C:C(OH)C_6H_5 + H_2O = (C_6H_5)_2CH_2 + C_6H_5COOH \quad (9).$$

WOLFFENSTEIN.

U

Ultramarin.*) Vorkommen: In der Natur finden sich drei isomorphe, tesseral krystallisirende Mineralien, Sodalith, Nosean (Nosin) und Hauyn, welchen ein Doppelsilicat von der allgemeinen Formel $R_2O \cdot SiO_2 + R_2O_3 \cdot SiO_2$ gemeinsam ist. Bei diesem Silicat besteht R_2O im Sodalith und Nosean hauptsächlich aus Natron, im Hauyn aus Natron und Kalk, während R_2O_3 in den drei Mineralien durch Thonerde mit geringen Mengen Eisenoxyd gebildet wird. Im Sodalith ist das Doppelsilicat verbunden mit Chlornatrium, im Nosean und Hauyn mit den Sulfaten des Calciums und Natriums. Der Nosean kommt farblos oder höchstens braun gefärbt vor, der Sodalith farblos, grün und blau, der Hauyn ist gewöhnlich von blauer Farbe, selten farblos. Verbindungen, welche der angegebenen Formel gemäss zusammengesetzt sind, müssen farblos bezw. weiss sein und es folgt daraus, dass in den blau gefärbten Varietäten jener Mineralien noch eine färbende Substanz enthalten sein muss. Dies zeigt sich auch in dem Verhalten der genannten Mineralien gegenüber Salzsäure. Während sich bei Einwirkung

*) a) Bücher, zusammenfassende Abhandlungen, technische Berichte u. s. w.: MUSPRATT, Encyklopädisches Handbuch der technischen Chemie, III. Aufl., Bd. VII, pag. 1, Art.: Ultramarin von F. STOHMANN. A. MICHAELIS, Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie, V. Aufl., IV. Abth., pag. 104, Art.: Ultramarin. H. v. FEHLING, Handwörterbuch der reinen u. angewandten Chemie, Bd. IX. 1864, Art.: Ultramarin. A. W. HOFMANN, Reports by the Juries, London 1863, pag. 71. C. FÜRSTENAU, Beschreibung der fabrikmässigen Darstellung des Ultramarins, Coburg 1854. C. E. LICHTENBERGER, Die Ultramarinfabrikation mit einem Atlas, Weimar 1865. A. W. HOFMANN, Bericht über die Entwickelung der chemischen Industrie; autorisirter Abdruck aus dem amtlichen Berichte über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873, Braunschweig 1875, Bd. II, pag. 678. Ueber die Entwickelung der Ultramarinfabrikation von 1862—1873 von R. HOFFMANN. Vortrag über Ultramin von Dr. JORDAN, Zeitschrift für angewandte Chemie 1893, pag. 684. b) Einzelne Abhandlungen: 1) MUSPRATT, Bd. VII, pag. 1 u. 2; Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, pag. 684 u. 685. 1a) DINGL. Polyt. Journ. 1829, Bd. 33, pag. 125. 2) WAGN. Jahresber. 1879. pag. 470, Anm.; vergl. auch E. BÜCHNER, Chem. Ztg. 1878, pag. 121 u. 453; ibid. 1879, pag. 410. 3) GEIGER's, Magazin für Pharmacie 1828, Bd. 24, pag. 327. 3a) Vergl. übrigens WAGN. Jahresber. 1862, pag. 286. 4) DINGL. Polyt. Journ. 1828, Bd. 28, pag. 165. 5) Ann. de Chim. et de Phys. 1878, V. Série, T. XIII, pag. 110. 6) MICHAELIS, IV. Abth., pag. 106; MUSPRATT, Bd. VII, pag. 4. 7) JORDAN, l. c., pag. 685. 8) WAGN., Jahresber. 1885, pag. 117. 8a) Ann. de Chimie T. 34, pag. 54. 9) Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse 1865, pag. 99, nach MUSPRATT, Bd. VII, pag. 1. 10) POGG. Ann.,

von Salzsäure aus dem farblosen Nosean kein Schwefelwasserstoff entwickelt, wird der blaue Hauyn entfärbt und es bildet sich Schwefelwasserstoff, woraus in letzterem Falle auf die Anwesenheit eines durch Säuren zerlegbaren Schwefelmetalls geschlossen werden muss.

Dieselbe Verbindung, welcher der Hauyn seine Blaufärbung verdankt, ist auch in dem für Schmuckgegenstände sehr geschätzten Lasurstein (Lasurit, Lapislazuli,) enthalten, auch dieser wird durch Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung entfärbt. Der Lasurstein, welcher hauptsächlich in Persien, der kleinen Bucharei, China, Tibet, Sibirien, auch in Chile sowie Ungarn vorkommt, krystallisirt in Rhombendodekaëdern, kommt aber zumeist derb vor, hat eine Härte von $5\frac{1}{2}$ und ein spec. Gew. von 2·38—2·42. Dünnschliffe lassen unter dem Mikroskop erkennen, dass er eine blaue Substanz enthält, welche in einer weissen Grundmasse eingebettet ist; er ist gemengt mit Kalkspath, auch Schwefelkies.

Natürliches Ultramarin.

Der Lasurstein war schon den Alten unter dem Namen σάπφειρος, Saphirus bekannt. Die Araber nannten ihn Azul, woraus die Bezeichnung Lapislazuli gebildet wurde. Abgesehen von seiner Verarbeitung zu Kunstgegenständen hatte der Lasurstein früher auch desshalb hohen Werth, weil aus ihm eine kostbare blaue Farbe, das (oder der) Ultramarin, (englisch *ultramarine*, französisch *outremer*) hergestellt wurde. Die Gewinnung dieses natürlichen Ultramarins bestand wesentlich in der Abscheidung der blauen Substanz des Lasursteins und zwar vorwiegend auf mechanischem Wege. Man benutzte hierzu die dunkelsten Stücke, meistens Abfälle aus den Ateliers der italienischen Mosaikkünstler, welche ausgesucht, gröblich zerkleinert, von Pyrit möglichst gereinigt, mässig erhitzt und in Essig abgeschreckt wurden. Hierdurch zerfielen die Stücke, und beigemengter kohlensaurer Kalk wurde aufgelöst. Das Unlösliche wurde getrocknet, gepulvert, abgesiebt und das noch ziemlich grobe Pulver auf einem Reibstein unter Zugabe einer zähen, durch Kochen von Honig mit Wasser erhaltenen, mit Drachenblut gefärbten Flüssigkeit möglicht fein zerrieben. Dieser

Bd. 49, pag. 521. 11) Journ. f. pr. Chem., Bd. 24, pag. 385; Bd. 26, pag. 106; Bd. 34, pag. 395. 12) DINGL. Polyt. Journ., Bd. 100, pag. 281. 13) LIEBIG's Ann., Bd. 97, pag. 35. 14) ibid., pag. 295. 15) ibid., Bd. 99, pag. 21. 16) DINGL. Polyt. Journ., Bd. 140, pag. 223; Bd. 141, pag. 116. 17) Ueber das Ultramarin, Göttingen 1860 (Dissertation), nach WAGN. Jahresber. 1860, pag. 226. 18) Jahresber. f. Chem. 1861, pag. 963. 19) DINGL. Polyt. Journ., Bd. 200, pag. 300. 20) DINGL. Polyt. Journ., Bd. 160, pag. 455. 21) DINGL. Polyt. Journ., Bd. 201, pag. 176. 22) Berl. Ber. 1876, pag. 864. 23) Berl. Ber. 1874, pag. 993. 24) DINGL. Polyt. Journ., Bd. 221, pag. 562. 25) Ueber Ultramarin, 1873 Frankfurt a/M., nach WAGN. Jahresber. 1873, pag. 375. 26) Berl. Ber. 1876, pag. 1109; 1877, pag. 1227; LIEBIG's Ann., Bd. 184, pag. 132; Bd. 191, pag. 1. 27) LIEBIG's Ann., Bd. 182, pag. 305. 28) DINGL. Polyt. Journ., Bd. 229, pag. 69 u. 173. 29) ibid., Bd. 233, pag. 479. 30) LIEBIG's Ann., Bd. 194, pag. 1. 31) LIEBIG's Ann., Bd. 169, pag. 131; die Constitution der natürlichen Silicate 1874 bei VIEWEG. 32) Berl. Ber. 1878, pag. 2013; DINGL. Polyt. Journ., Bd. 232, pag. 164. 33) Berl. Ber. 1877, pag. 991, 1345 u. 1888; ibid. 1879, pag. 61 u. 784; LIEBIG's Ann., Bd. 199, pag. 253; Bd. 201, pag. 262; Bd. 203, pag. 174. 34) DINGL. Polyt. Journ., Bd. 212, pag. 224 u. 301. 35) LIEBIG's Ann., Bd. 184, pag. 132; Berl. Ber. 1877, pag. 1227. 36) DINGL. Polyt. Journ., Bd. 220, pag. 337. u. 431; Auszug aus dem Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse 1875, pag. 193. 37) Bull. de la Soc. chim., Bd. 30, pag. 112. 38) LIEBIG's Ann., Bd. 213, pag. 182. 39) Journ. f. pr. Chem. (2), Bd. 31, pag. 154; Bd. 32, pag. 375; Bd. 34, pag. 328; Bd. 38, pag. 48. 40) Zeitschr. f. Krystallographie, 1891, Bd. 18, pag. 209. 41) Chem. Ztg. 1890, pag. 1121.

Brei wurde getrocknet, mit einer schwach alkalischen Lauge aus Weinreben- oder Weidenasche ausgewaschen und abermals getrocknet. Das erhaltene Pulver knetete man aus einer Mischung von Burgunder-Pech, weissem Harz, Terpentin, Wachs und Leinöl unter Wasser, welches man öfters erneuerte, so lange aus, als noch Farbtheilchen aufgeschlemmt wurden. Die sich zuerst loslösenden Produkte waren nicht verwendbar, dann folgte das beste dunkelste Blau, die letzten Antheile waren am hellsten und man bezeichnete sie als Ultramarinasche. Der in der Knetmasse zurückbleibende Rest wurde durch Lösen derselben in Oel, Abschlämmen, Verseifen des zurückbleibenden Oeles mit Potaschenlauge und Auswaschen ebenfalls als Ultramarinasche gewonnen. Diese war trotz ihrer blassen Farbe immer noch ein in der Oelmalerei geschätztes Material. Aus 1 Pfund Lasurstein erhielt man 10—11 Unzen Ultramarin. Je nach der Schönheit der Farbe wurde 1 Kilogrm. Ultramarin mit 120—600 Thlr. bezahlt. Im Jahre 1820 wurde das natürliche Ultramarin zuerst von BLANDIN im Zeugdruck verwendet (1). Seitdem es gelungen ist, das Ultramarin künstlich und fabrikatorisch herzustellen, hat das natürliche Ultramarin und die Art seiner Gewinnung nur mehr historische Bedeutung.

Künstliches Ultramarin.

Geschichtliches. Es ist einleuchtend, dass der hohe Preis und die prachtvolle Farbe des natürlichen Ultramarins Veranlassung wurden, nach einer künstlichen Darstellungsweise des Farbstoffes zu suchen.

Schon im Jahre 1787 wies GOETHE, als er auf seiner zweiten italienischen Reise in Palermo von in Kalköfen gebildeten blauen Glasflüssen, welche zu Mosaiken Verwendung fanden, erfuhr, auf die Möglichkeit einer künstlichen Ultramarindarstellung hin. Im Jahre 1814 fand TESSAERT beim Einreissen von aus Sandstein gebauten Sodaöfen in St. Gobain eine blaue Substanz, welche VAUQUELIN für Ultramarin erklärte. Die gleiche Beobachtung machten KUHLMANN (1a) sowie HERRMANN in Schönebeck.

Wem die Priorität der Erfindung eines Verfahrens zur Gewinnung künstlichen Ultramarins gebührt, scheint nicht absolut festzustehen. Auch muss richtiger Weise wohl unterschieden werden zwischen der ersten Herstellung künstlichen Ultramarins im Kleinen und der ersten Einführung dieses Produktes in den chemischen Grossbetrieb. Nach Mittheilung von R. v. WAGNER (2)

---

42) D. R. P. No. 1 vom 2. Juli 1877 u. No. 228 vom 2. Juli 1877. 43) Berl. Ber. 1873, pag. 1450. 44) ibid. 1874, pag. 990. 45) ibid. 1880, pag. 154. 46) Chem. Ztg 1890, pag. 1123. 47) WAGN. Jahresber. 1876, pag. 555. 48) Ann. chim. phys. (5) Bd. 13, pag. 102. 49) Bull. de la Soc. chim. 1877, Bd. 27, pag. 518. 50) ibid., pag. 522. 51) DINGL. Polyt. Journ., Bd. 239, pag. 28. 52) WAGN. Jahresber. 1855, pag. 115. 53) LIEBIG's Ann., Bd. 118, pag. 212. 54) DINGL. Polyt. Journ., Bd. 160, pag. 453. 55) ibid., Bd. 159, pag. 63; Bd. 202, pag. 446. 56) Journ. f. pr. Chem., Bd. 103, pag. 172; DINGL. Polyt. Journ., Bd. 200, pag. 299 u. 308; Bd. 202, pag. 544; Bd. 224, pag. 232. 57) Berl. Ber. 1872, pag. 893; DINGL. Polyt. Journ., Bd. 212, pag. 225 u. 301. 58) Berl. Ber. 1873, pag. 24. 59) Berl. Ber. 1874, pag. 989; 1879, pag. 234. 60) ibid. 1875, pag. 978. 61) WAGN. Jahresber. 1875, pag. 590. 62) ibid. 1876, pag. 537. 63) Chem. News 1878, Bd. 37, pag. 213. 64) WAGN. Jahresber. 1878, pag. 484. 65) Moniteur scientifique 1879, pag. 785. 66) Compt. rend., Bd. 88, pag. 30. 67) Berl. Ber. 1881, pag. 941. 68) ibid. 1883, pag. 2429. 69) Journ. of the Soc. of chem. Ind. 1886, pag. 466. 70) WAGN. Jahresber. 1887, pag. 584. 71) LIEBIG's Ann., Bd. 251, pag. 97. 72) D. R. P. No. 58779. 73) DINGL. Polyt. Journ., Bd. 221, pag. 468. 74) Berl. Ber. 1876, pag. 295. 75) BÜCHNER in BÖCKMANN's chemisch-technischen Untersuchungsmethoden, III Aufl., Bd. 2, pag. 159. 76) WITT's Führer durch die Ausstellung der Chemischen Industrie Deutschlands auf der Columbischen Weltausstellung in Chicago 1893, pag. 93. 77) Journ. f. pr. Chem., Bd. 43 (neue Folge), pag. 98.

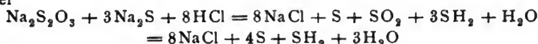
dürfte der erste, der überhaupt künstliches Ultramarin unter den Händen gehabt hat, der Professor an der Universität Landshut J. N. v. FUCHS im Jahre 1819 gewesen sein. Allgemeiner bekannt wurde die künstliche Darstellung des Ultramarins jedoch durch eine Arbeit GMELIN's 1828 (3); indessen scheint die Publikation GMELIN's erst durch eine Mittheilung GAY-LUSSAC's (3a) an die Pariser Academie veranlasst zu sein, wonach dem Franzosen TUNEL die Herstellung künstlichen Ultramarins schon vorher gelungen war (4).

Unabhängig von GMELIN hat auch GUIMET sen. von Erfolg begleitete Versuche zur Gewinnung künstlichen Ultramarins angestellt und zwar nimmt sein Sohn E. GUIMET (5) für ihn, »l'honneur de la decouverte de la série des outremers au soufre« in Anspruch »qu'il (GUIMET sen.) avait préparés et étudiés longtemps avant que personne fût même parvenu à produire industriellement l'outremer bleu«. Gerade dieses letztere Verdienst, die Darstellung des Ultramarins im Grossen, weist aber R. v. WAGNER (l. c.) ebenfalls GUIMET zu. Uebrigens wurde dem letzteren auch der erstmals von der Société d'encouragement in Paris für die Darstellung künstlichen Ultramarins ausgesetzte Preis im Jahre 1828 zuerkannt. In Deutschland wurde die fabrikmässige Ultramaringewinnung erst im 3. Jahrzehnt unseres Jahrhunderts aufgenommen und zwar scheint auch hierzu nicht die GMELIN'sche Untersuchung, dessen Verfahren übrigens für die Fabrikpraxis nicht geeignet war, den Anstoss gegeben zu haben, sondern indirekt DUMAS von Einfluss gewesen zu sein. Dieser sagt in seinem Handbuch der angewandten Chemie, es unterliege keinem Zweifel, dass man Ultramarin aus Kieselsäure, Thonerde und Schwefelnatrium werde herstellen können. Dadurch wurde Professor ENGELHART in Nürnberg, der Uebersetzer von DUMAS' Werken, veranlasst, Versuche in dieser Richtung anzustellen, die jedoch erst nach seinem Tode durch seinen Mitarbeiter und Nachfolger LEYKAUF zu gedeihlichem Abschlusse gebracht wurden. LEYKAUF in Verbindung mit dem Frankfurter Techniker HEYNE gelang es, ein zur Massenproduction von Ultramarin geeignetes Verfahren auszuarbeiten und sie gründeten 1838 die später zu hoher Blüthe gelangte Ultramarinfabrik. Es darf indessen nicht unerwähnt bleiben, dass schon 1834 von LEVERKUS in Wermelskirchen bei Köln die erste Ultramarinfabrik Deutschlands errichtet wurde, welche nach eigenem Verfahren arbeitete (6). Nach neuester Angabe soll sogar die Meissener Porcellanmanufaktur nach einem von ihrem Betriebsinspektor KÖTTIG 1828 aufgefundenen Verfahren bereits zu Anfang 1829 künstliches Ultramarin fabrikmässig hergestellt haben (7). Eigenthümlich ist es, dass die später gegründeten französischen Fabriken sich die Verfahren von GUIMET, sowie die späteren von ROBIQUET (1833) und FARAND (1837) nicht zu Nutze machen konnten, sondern ihre Fabrikationsmethoden aus Deutschland importirten (8).

Zusammensetzung, Constitution und chemisches Verhalten des Ultramarins.

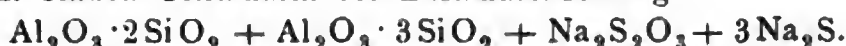
Bis in die Mitte des vorigen Jahrhunderts schrieb man die blaue Farbe des Lasursteines einem Gehalte desselben an Kupfer zu. MARGGRAF wies 1758 die Abwesenheit von Kupfer nach, nahm dafür aber Eisen als Ursache der blauen Farbe an, während GUYTON MORVEAU (8a) blaues, schwefelhaltiges Eisen als färbendes Princip erklärte. Diese Ansicht ist, obwohl CLÉMENT und DESORMES (9) schon 1806 eine vollständige Analyse des natürlichen Ultramarins durchführten und nachwiesen, dass gerade das beste Ultramarin eisenfrei sei, doch später wieder aufgetaucht; so ist sowohl VARRENTRAPP (10) wie ELSNER (11) der Meinung, dass eine Verbindung des Eisens mit Schwefel bzw. des Schwefeleisens mit Schwefelnatrium die Blaufärbung verursache, was aber schon 1846 durch BRUNNER (12) widerlegt wurde. ELSNER hat aber auch zuerst darauf hingewiesen, dass bei der Zersetzung des Ultramarins durch Salzsäure Schwefel ausgeschieden wird und zwar aus blauem Ultramarin in grösserer Menge als aus grünem, dass hingegen aus blauem Ultramarin eine geringere Quantität Schwefelwasserstoff wie aus grünem sich entwickelt. STOLZEL (13) fand bei einer Analyse von blauem Ultramarin einen Verlust von 6%, welchen er mit Schwefel verbundenem Sauerstoff zuschreibt. Er ist der Ansicht, dass beim Blaubrennen in Folge Aufnahme von

Sauerstoff unterschwefligsaures Salz entsteht. Eine äusserst interessante Arbeit hat im Jahre 1856 BREUNLIN (14) publicirt; er kommt in derselben zu Ergebnissen bezüglich der Zusammensetzung des Ultramarins, welche unseren heutigen sehr ähnlich sind. BREUNLIN, welcher 5 Sorten blaues und 2 Sorten grünes Ultramarin untersuchte, folgert aus seinen Analysen, dass sowohl das blaue wie das grüne Ultramarin ein durch Säuren zersetzbares Doppelsilicat von der constanten Zusammensetzung $4Na_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 9SiO_2$ enthalte, von welchem im grünen Ultramarin 1 Mol. mit 1 Mol. Zweifach Schwefelnatrium, im blauen 2 Mol. mit 1 Mol. fünffach Schwefelnatrium verbunden sei. Da nach ihm im grünen Ultramarin die bei der Zersetzung als Schwefelwasserstoff austretende Schwefelmenge zu derjenigen des ausgeschiedenen Schwefels sich wie 1:1, im blauen aber wie 1:4 verhält, so ergiebt sich für das grüne Ultramarin Na_2S_2, für das blaue Na_2S_5. Das im Ultramarin angenommene Doppelsilicat hat dieselbe Formel wie der Nephelin, nimmt man aus derselben 1 Mol. SiO_2 hinweg, so bleibt die Formel für das Doppelsilicat des Sodaliths, Noseans und Hauyns, welches man jetzt wohl allgemein als im Ultramarin vorhanden ansieht. Eine kritische Beleuchtung erfuhren die Arbeiten von STÖLZEL und BREUNLIN durch WILKENS (15). Nach ihm muss man im Ultramarin das Thonerdesilicat $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ annehmen und das blaue Ultramarin als eine Verbindung dieses Silicates mit Einfach-Schwefelnatrium und unterschwefligsaurem Natron, das grüne wahrscheinlich als eine Verbindung des Silicates nur mit Schwefelnatrium betrachten. Die Bildung von blauem Ultramarin aus grünem durch Abbrennen von Schwefel auf letzterem wird der Bildung von unterschwefligsaurem Natron zugeschrieben, ebenso der Uebergang von grünem in blaues Ultramarin durch blosses Erhitzen bei mässigem Luftzutritt. Erhitzt man grünes Ultramarin mit Schwefel ohne Luftzutritt, so bildet sich kein blaues Ultramarin, woraus zu schliessen, dass die Blaufärbung nicht durch die Bildung von Natriumpolysulfid bedingt sein könne. Durch Kohle wird blaues Ultramarin in grünes übergeführt, was durch Reduction des unterschwefligsauren Salzes zu Schwefelnatrium zu erklären sei. In Uebereinstimmung mit BREUNLIN findet auch WILKENS, dass sich bei Zersetzung von blauem Ultramarin durch Salzsäure auf 1 At. in Form von Schwefelwasserstoff entweichendem Schwefel 4 At. Schwefel ausscheiden, er erklärt dies durch die Formel



$$Na_2S_2O_3 + 3Na_2S + 8HCl = 8NaCl + S + SO_2 + 3SH_2 + H_2O$$
$$= 8NaCl + 4S + SH_2 + 3H_2O$$

und giebt dem blauen Ultramarin die Zusammensetzung:



$$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 + Na_2S_2O_3 + 3Na_2S.$$

J. G. GENTELE (16) hat das Verhalten des grünen Ultramarins gegen Reagentien (Kalilauge, Chlor, Wasserstoff, lösliche schwefelsaure Metalloxyde u. s. w.) studirt, sowie eine Reihe von Ultramarinanalysen ausgeführt, an die er Betrachtungen über die Constitution des Ultramarins knüpft. Er kommt zu dem merkwürdigen Resultate, »dass das färbende Princip im grünen Ultramarin eine kleine Menge blaues Ultramarin und ein Einfach-Schwefelmetall ist, dass das Färbende im blauen Ultramarin ein Mehrfach-Schwefelmetall ist, welches aus dem Einfach-Schwefelmetall durch Entziehung von Natrium entsteht.« Eine sehr bemerkenswerthe, die Kenntnisse über Ultramarin erweiternde Arbeit rührt von H. RITTER her (17). Er hat ein Gemisch von kalk- und magnesiafreiem Porcellanthon von Cornwall mit Glaubersalz und Kohle bei etwas unter Silberschmelzhitze geglüht und, entgegen früheren Angaben, kein grüngefärbtes Ein-

wirkungsprodukt (grünes Ultramarin) erhalten, sondern eine gelbe oder braune Masse, welche nach vorsichtigem Auswaschen fast völlig weiss erschien. Grün wurde die Schmelze nur dann, wenn dieselbe nicht vor Luftzutritt geschützt war. Durch schwaches Glühen an der Luft wird jene Masse grün, bei längerem Erhitzen blau. Diese Farben sind jedoch blass; sie werden weit dunkler, wenn gleichzeitig Chlor oder schweflige Säure zur Einwirkung gelangen. Es ist also RITTER gelungen, ein weisses Ultramarin darzustellen. Er fasst die Ergebnisse seiner Untersuchung folgendermaassen zusammen: Die beim Glühen von Schwefelnatrium und kieselsaurer Thonerde sich bildende Verbindung ist farblos; sie ist aus einem Thonerde-Natron-Silicat, Einfach- und wenig Mehrfach-Schwefelnatrium zusammengesetzt, dagegen völlig frei von Sauerstoffverbindungen des Schwefels. Wird dem Schwefelnatrium des weissen Ultramarins Natrium entzogen, z. B. durch Chlor oder schweflige Säure, so vereinigt sich die diesem entsprechende Schwefelmenge mit dem Reste des Schwefelnatriums zu Mehrfach-Schwefelnatrium. Das so umgewandelte weisse Ultramarin geht durch Sauerstoff-Aufnahme, indem sich aus einem Theile des Schwefelnatriums eine Sauerstoffverbindung des Schwefels bildet, in blaues Ultramarin über. Demgemäss ist das blaue Ultramarin eine Verbindung von Thonerde-Natron-Silicat, Mehrfach-Schwefelnatrium und dem Natronsalze einer Säure des Schwefels. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Sauerstoff-Schwefelverbindung, welche im blauen Ultramarin enthalten ist, unterschwefligsaures Natron ist. Schwefelkalium bildet beim Glühen mit kieselsaurer Thonerde keine ultramarinartige Verbindung, sondern ein schwefelfreies Kali-Thonerde-Silicat. Den Nachweis des Vorhandenseins von unterschwefligsaurem Salz glaubt auch HOFFMANN (18) erbracht zu haben, während sowohl W. STEIN (19) wie GENTELE (20) die Anwesenheit dieses Salzes bestreiten. Uebrigens weist STEIN (l. c.) darauf hin, dass auch schon GMELIN 1828 das Vorhandensein von unterschwefliger Säure im Ultramarin für wahrscheinlich erachtet habe, wie denn auch seine Beschreibung der Darstellung keinen Zweifel darüber lasse, dass er das weisse Ultramarin unter den Händen gehabt und dessen Eigenschaft, durch Luftzutritt in der Hitze grün und blau zu werden, erkannt habe.

FÜRSTENAU (21) publicirte seine mikroskopische Untersuchung des Ultramarins und fand, dass es keine einheitliche Substanz sei. Er beobachtete eine blaugefärbte, glasartig gesinterte Masse, dunkelblau gefärbte Körner, von denen die grösseren einen farblosen Kern enthielten und unangegriffenes Kaolin neben einer ungefärbten, emailartigen Substanz. FÜRSTENAU hat Ultramarin hergestellt, welches fast ganz aus den dunkelblauen Körnern bestand, wie auch solches, welches nur sehr wenig davon enthielt. Das erstere ist sehr dunkel, violettblau und sehr widerstandsfähig gegen Alaun, das letztere dagegen rein blau und wenig widerstandsfähig gegen Alaun. Weitere Versuche in dieser Richtung sind später von HOFFMANN und GRÜNZWEIG (22) gemacht worden. Sie fanden im grünen Ultramarin zahlreiche Krystalle, die nach dem Abbrennen mit Schwefel blau wurden, also entgegen der Annahme von BÜCHNER (23) keine aus dem Thon herrührende Quarzkrystalle sein konnten. Auch im blauen, kieselreichen und kieselarmen Ultramarin wurden diese Krystalle gefunden. Wie HOFFMANN und GRÜNZWEIG mittheilen, sind ihre Beobachtungen von VOGELSANG und KNAPP, von letzterem allerdings nur unter Vorbehalt, bestätigt worden. Aber auch F. FISCHER (24) konnte, sowohl in blauem Rohbrand als in aus den Auslaugebehältern entnommenem Ultramarin, bei 866facher Vergrösserung 0·001—0·002 Millim.

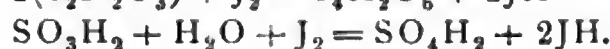
grosse, intensiv blau gefärbte, regelmässig sechsseitige Krystalle, scheinbar abgestumpfte Pyramiden, beobachten, einzeln oder bienenzellartig verbunden. Einzelne Krystalle fanden sich in sämmtlichen von FISCHER untersuchten Ultramarinen, sogar in solchen, welche 36 Stunden auf der Nassmühle fein gemahlen waren. Dagegen fanden sich keine Krystalle in weissgebranntem Ultramarin.

Eine sowohl in theoretischer Hinsicht wie auch für die Analyse des Ultramarins gleich wichtige Arbeit hat R. HOFFMANN geliefert (25). Er war der erste, welcher zwei durch ihren Kieselsäuregehalt von einander verschiedene Reihen von Ultramarinen erkannte und als kieselarme bezw. kieselreiche unterschied, die als bestimmte chemische Verbindungen aufzufassen sind. Den Vorgang beim sogen. Brennen des Ultramarins fasst HOFFMANN wie folgt auf: Wenn das in den Rohmaterialien schon fertig gebildete oder in Form seiner Bestandtheile enthaltene Thonerdesilicat bis zum beginnenden Sintern erhitzt wird, so nimmt es von den bei dieser Temperatur geschmolzenen Schwefelverbindungen des Natriums soviel auf, als zur Zusammensetzung eines bestimmten chemischen Individuums »Ultramarin« gehört und dieses hält den Ueberschuss des Schwefelnatriums mechanisch zurück. Wird von da ab jede Einwirkung der Luft ausgeschlossen, so erhält man nach dem Abkühlen in der kieselarmen Reihe RITTER's weisses Ultramarin, in der kieselreichen ein dem weissen Ultramarin analoges Produkt von grünblauer Farbe, beide überschüssiges Natriumpolysulfid enthaltend, welches durch Wasser ausgewaschen werden kann. Im gewöhnlichen Fabrikationsverfahren folgt aber während der lang andauernden Abkühlung eine langsame Oxydation, welche in der kieselarmen Reihe bis zur Bildung des grünen, in der kieselreichen bis zum mehr oder weniger vollendeten blauen Ultramarin führt. Hierbei wird das überschüssige, nur mechanisch beigemengte Natriumpolysulfid zu Sulfat oxydirt und die Art der Bindung des Schwefels im Ultramarin geändert. Wird das beim Brennen als technisch vollendetes Produkt erhaltene Ultramarin, gleichgültig ob weisses, grünes oder blaues, aus einer der beiden Reihen, aufs Neue mit Schwefelverbindungen des Natriums geglüht, so wird immer ein Produkt von gleichen Eigenschaften und derselben Zusammensetzung, wie das beim ersten Glühen erhaltene, entstehen. Das Verhältniss von Thonerdesilicat einerseits und den Schwefelnatrium bildenden Bestandtheilen anderseits kann in der zum Glühen zu bringenden Masse innerhalb gewisser Grenzen variiren und trotzdem wird, bei sonst richtig geleiteter Operation, Ultramarin von gleicher Zusammensetzung und den gleichen Eigenschaften erhalten. Auch das specifische Gewicht des Ultramarins, welches verschieden ist von demjenigen der Thonerdesilicatverbindungen, welche neben ihm entstehen können, ermöglicht eine Trennung beider. Unterwirft man ein in diesem Sinne unreines Produkt der Fabrikation einem Schlämmprocess, so gelingt es, technisch reines Ultramarin abzuscheiden, welches nach Eigenschaften und Zusammensetzung den besten Produkten der Fabrikation von constanter Zusammensetzung so nahe kommt, dass die Identität beider angenommen werden muss. Aus seinen Analysen einerseits von kieselarmem (ausgezeichnet durch hellen, rein blauen Farbton und leichte Zersetzlichkeit durch Alaunlösung), anderseits von kieselreichem Ultramarin (von röthlich-blauer Farbe und widerstandsfähig gegen Alaun) folgert HOFFMANN, dass die Zusammensetzung beider Klassen von Ultramarinblau constant und das Verhältniss zwischen Thonerde und Kieselsäure bei den röthlichen Sorten 1:1·7, bei den rein blauen 1:1·28 ist; der Schwefelgehalt bei den röthlich-blauen Sorten ist um etwas mehr als die Hälfte höher als bei den rein blauen. Der

sogen. Thonrückstand wechselt in seiner Menge innerhalb ziemlich weiter Grenzen und beträgt bei den rein blauen Sorten kaum halb soviel als bei den röthlichen; ähnliches gilt für denjenigen Schwefel, welcher in Form von Schwefelsäure im Ultramarin vorhanden ist. Auch der Gesammtschwefelgehalt steht in beiden Ultramarinreihen in einem gewissen Verhältniss zur Menge von Kieselsäure und Thonerde. Im rein blauen Ultramarin ist $SiO_2 : Al_2O_3 = 1·28$ und der Schwefelgehalt $= 8$ %, bei dem röthlich blauen $SiO_2 : Al_2O_3 = 1·7$, bei einem Schwefelgehalt von 14 %. Bezüglich des Ueberganges von weissem zu grünem und blauem Ultramarin der kieselarmen Reihe kommt HOFFMANN zu dem Schlusse, dass, wenn weisses in blaues Ultramarin übergeführt wird, Natrium austritt, der gebundene Schwefel aber unverändert bleibt und durch den Austritt des Natriums in der Analyse mit einer höheren Procentzahl erscheint. Tritt in der Fabrikation weisses Ultramarin neben grünem auf, so ist anzunehmen, dass ihm durch das oxydirende Rösten mit Zusatz von freiem Schwefel Natrium entzogen wurde. Als Endprodukt entsteht Sulfat und blaues Ultramarin. Beim Rösten des weissen Ultramarins äussert aber der Sauerstoff seine Wirkung nicht nur in der Entziehung von Natrium, sondern auch dadurch, dass er in die Verbindung eintritt und andere Bindungweise des Schwefels veranlasst. Dies zeigt sich beim Zersetzen von weissem und blauem Ultramarin mit Säuren; in beiden Fällen erhält man ausgeschiedenen Schwefel und Schwefelwasserstoff, aber in verschiedenen Mengenverhältnissen. Bei der Darstellung von blauem Ultramarin im Grossen tritt zwischen diesem und dem weissen immer grünes Ultramarin als Zwischenprodukt auf; HOFFMANN ist der Meinung, das letzteres lediglich als optisches, nicht aber als chemisches Individuum aufzufassen sei.

Ueber die Formen, in welchen der Schwefel im Ultramarin vorkommt, sowie seine Bestimmung bei der Zersetzung des Ultramarins durch Säuren macht HOFFMANN sehr werthvolle Mittheilungen. Nach ihm können als Zersetzungsprodukte des Ultramarins mit Säuren auftreten: Schwefelwasserstoff, freier Schwefel, Schwefelsäure, unterschweflige Säure, schweflige Säure. Die diesen Substanzen entsprechenden Schwefelmengen werden zwecks ihrer Unterscheidung der Reihe nach bezeichnet als *a*-, *b*-, *c*-, *d*- und ε-Schwefel (die Bezeichnung *a*- oder α- und *b*- oder β-Schwefel ist zuerst von BREUNLIN angewendet worden). Zur getrennten Bestimmung dieser verschiedenen Substanzen bedient sich HOFFMANN des Verhaltens einer Jodlösung gegen dieselben, wobei folgende 3 Reactionen zu Grunde gelegt werden:


$$SH_2 + J_2 = 2HJ + S$$

$$2(S_2H_2O_3) + J_2 = S_4H_2O_6 + 2JH$$

$$SO_3H_2 + H_2O + J_2 = SO_4H_2 + 2JH.$$

Der Schwefelwasserstoff sowohl, wie der als solcher ausgeschiedene Schwefel verdanken ihre Entstehung dem im Ultramarin enthaltenen Polysulfid. Lässt man Jod einwirken, so scheidet sich mit dem *b*-Schwefel auch der aus dem Schwefelwasserstoff herrührende *a*-Schwefel aus. Bei der Gewichtsanalyse bestimmt man daher *a*- und b-Schwefel zusammen. Ferner ergiebt dieselbe den *d* und ε-Schwefel und aus der Titration erhält man den Jodverbrauch für $a + a + ε$ zusammen. Der Jodverbrauch für *a* und damit *a* selber kann aber aus der Differenz Jodverbrauch für $a + d + ε$ minus Jodverbrauch für $d + ε$ berechnet werden und damit ergiebt sich auch zugleich *b*, weil $a + b$ bekannt ist. Die Controle für $a + d + ε$ aus dem Jodverbrauch fällt hier natürlich weg; es ist aber immer noch eine solche dadurch gegeben, dass der Gesammtschwefelgehalt *g* des Ultra-

marins für sich, also unabhängig von der Jodmethode bestimmt wird. Es muss sich dann ergeben $a + b + c + d + \varepsilon = g$.

Bezüglich des kieselreichen Ultramarins erwähnt HOFFMANN noch, dass er mit Erfolg versucht habe, das dem weissen Ultramarin entsprechende Produkt dieser Reihe durch Glühen der gewöhnlichen Mischung der Rohmaterialien unter völligem Luftabschluss herzustellen. Die durch Auswaschen von Polysulfid befreite Masse war dunkel und intensiv grünblau gefärbt und erschien unter dem Mikroskop vollkommen homogen. Die Zahlen der Analyse weisen vollständige Analogie mit dem weissen Ultramarin der kieselarmen Reihe nach.

In mehreren Abhandlungen sucht PHILIPP (26) den Nachweis zu erbringen, dass beim Uebergang von grünem Ultramarin in blaues ersterem Schwefelnatrium entzogen werde, welches entweder chemisch gebunden oder mechanisch beigemengt sein könne. Durch Entfernung des Schwefelnatriums trete die blaue Farbe des Ultramarins hervor.

Ueber den Einfluss der einzelnen Bestandtheile auf die Eigenschaften der Rohbrände, sowie auf das Verhalten des Ultramarins gegen verschiedene Reagentien liegt eine Abhandlung von C. BÖTTINGER (27) vor. Derselbe fand, dass zur Bildung eines guten Ultramarins ein constantes Verhältniss von $SiO_2 : Al_2O_3$ nicht erforderlich ist, sofern ein bestimmtes Verhältniss zwischen SiO_2 und S nicht unterschritten wird. Der Verfasser erinnert daran, dass es bedeutende Unterschiede in der Beschaffenheit des erhaltenen Produktes bedingt, ob die Kieselsäure in chemischer Verbindung mit Thonerde, also als Thon, oder ob sie frei dem Satze beigemengt wird, und in letzterem Falle, ob sie amorph oder krystallisirt Verwendung findet. Mit dem Gehalt des Satzes an Kieselsäure nimmt auch die Säurebeständigkeit des daraus erhaltenen Ultramarins zu. BÖTTINGER demonstrirt dies durch folgenden einfachen Versuch: Rührt man Ultramarin mit schwach alkalischem Wasserglas zu einem dicken Brei an, trocknet und erhitzt die Masse dann auf etwa 200° und laugt sie mit Wasser aus, so findet man bei vergleichenden Versuchen, dass das so behandelte Ultramarin säurebeständiger geworden ist. Auf Grund der Analysen einer Reihe von Rohbränden, welche aus Sätzen mit einem Verhältniss von $SiO_2 : Al_2O_3 = 2·5 : 1$ und wechselnden aber steigenden Mengen von Soda und Schwefel erhalten waren, folgert BÖTTINGER, dass dem Thone bei seiner Vereinigung mit Natron bezw. dem so entstehenden Thonerde-Natronsilicat die Fähigkeit zukommt, sich mit irgend welchen Schwefelverbindungen zu vereinigen, und dass das Ultramarin nur das Endglied einer grossen Reihe derartiger Körper ist, mit der ausgesprochenen Eigenschaft, von Säuren vollkommen zerlegt zu werden. BÖTTINGER hat ferner die Beobachtung gemacht, dass, wenn man blaues Ultramarin längere Zeit mit Wasser kocht, unter öfterer Erneuerung des letzteren, langsam aber stetig Schwefelwasserstoff entweicht und das Ultramarin einen, wenn auch kleinen Verlust an chemisch gebundenem Schwefel erleidet, wobei es einen Stich ins Dunkelgrüne annimmt. Ein aus Blau hergestelltes grünes Ultramarin verhielt sich ganz ebenso; mischte man demselben während des Kochens Schwefel zu, so traten keine besonderen Erscheinungen auf, durch Zugabe eines Stückchens Aetznatron zur siedenden Flüssigkeit wurde aber sehr rasch die Ueberführung des sämmtlichen Grüns in Blau bewirkt. Kocht man Ultramarin mit Wasser unter Zugabe von etwas salpetersaurem Silber oder fügt man etwas Quecksilber zu, so bildet sich Schwefelsilber bezw. -Quecksilber. Reibt man Ultramarin trocken mit metallischem Quecksilber, Silbernitrat oder basischem Bleiacetat zusammen, so bilden

sich die betreffenden Schwefelmetalle und die Farbe wird zerstört. Weiter wurde beobachtet, dass schön blauer Rohbrand beim einfachen Glühen 0·51 § Schwefel verlor; beim Erhitzen desselben unausgewaschenen Rohbrandes mit 5—6 § Kohle, während 15—20 Minuten, entwichen bei niederer Temperatur zunächst H_2O, SH_2, SO_2 und etwas Schwefel, bei höherer Temperatur SO_2 und viel CO, CO_2, COS und Schwefel; Schwefelkohlenstoff konnte nicht nachgewiesen werden. Die Farbe des Produktes wurde trübe und ging in Grün über. Der Gesammtverlust an Schwefel stellte sich bei diesem Versuch auf 1·85 §. Erhitzt man den blauen Rohbrand mit Soda bezw. Soda und Kohle in wechselnden Mengen, so entstehen grüngefärbte Produkte, die sich genau wie grüne Rohbrände verhalten, welche durch Wasser auswaschbares Schwefelnatrium und Natriumsulfat enthalten und sich mit Schwefel blau brennen lassen. Nach Böttinger ist das blaue Ultramarin eine Verbindung von Thonerdenatronsilicat mit mehrfach Schwefelnatrium und zwar ein ideales Ultramarin eine Verbindung mit fünffach Schwefelnatrium, während das grüne resp. weisse Ultramarin Einfach-Schwefelnatrium enthalten. Beim Blaubrennen nimmt das weisse Ultramarin Schwefel auf oder, was gleichbedeutend ist, es verliert Natrium, während umgekehrt durch Zuführung von Natrium, beim Glühen mit Soda und Kohle, das blaue Ultramarin in weisses sich verwandelt.

Sehr fruchtbringend für die Erweiterung unserer Kenntnisse über Zusammensetzung und Constitution des Ultramarins sind Publikationen gewesen, welche in den Jahren 1878 und 79 erschienen sind. Wir erwähnen zunächst die Arbeiten von Knapp und Ebell (28), welche später von Knapp (29) allein weiter geführt wurden. Die Verfasser studirten zunächst die Bildung des Ultramarinweiss, von ihnen »Ultramarinmutter« genannt. Sie fanden, dass bei der Bereitung von Ultramarin nach der Gentele'schen Vorschrift aus 100 Thln. Kaolin, 100 Thln. Soda, 60 Thln. Schwefel, 12 Thln. Kohle die Menge des Kaolins in ziemlich weiten, die der Soda und des Schwefels in nur engen Grenzen schwanken darf. Zu den unerlässlichen Voraussetzungen der Entwicklung der Farbe gehört aber, dass Thonerde sowohl wie Kieselsäure in dem vorausgehenden Glühprocess gleichzeitig aufgeschlossen werden. Diese Bedingung bleibt unerfüllt, wenn sie getrennt, sie wird erfüllt, wenn sie chemisch gebunden, wie im natürlichen Thon, dem Natron geboten werden. Bildung von Schwefelsilicium und Schwefelaluminium findet nicht statt. Die Ultramarinmutter bildet sich bei der Einwirkung der trocknen Bestandtheile des Satzes aufeinander, jede Schmelzung, sogar jede deutliche Sinterung giebt ein Produkt, das sich schlecht blau brennt. Hieraus erklärt sich die Nothwendigkeit der langen Dauer des Glühprocesses, sowie der feinen Zertheilung und der innigen Mischung der Masse Beim Glühprocess vollziehen sich zwei Vorgänge: die Aufschliessung der Kieselsäure und Thonerde, sowie die Bildung von Schwefelnatrium. Auch wenn man Kaolin allein mit Natron aufschliesst und mit Wasser völlig auswäscht, mit Natriumpolysulfid zusammenreibt und unter Kohlendecke glüht, erhält man ein Produkt, das sich lebhaft und tiefblau brennt. Mit einfach Schwefelnatrium erhält man das gleiche Resultat. Es ist den Verfassern wahrscheinlich, dass weisses Ultramarin nur Einfach-Schwefelnatrium enthält. Ferner wird gezeigt, dass weder im weissen noch im blauen Ultramarin Schwefel in Form von Sauerstoffverbindungen vorhanden sein muss, somit diese Verbindungen keinen integrirenden Bestandtheil des Ultramarins ausmachen. Erhitzt man Gentele'sche Mischung mit Kolophonium unter Kohlendecke, so wird nach dem Auswaschen des Brandes ein

weisses Ultramarin erhalten, das sich durch Salzsäuregas unter Ausschluss von Luft schön blau brennen liess. Dieses blaue Ultramarin lieferte bei der Zersetzung mit Säuren keine schweflige Säure. Gegen das Vorhandensein von unterschwefligsaurem Salz sprechen sich KNAPP und EBELL deshalb aus, weil dieses Salz bei der Temperatur der Darstellung des Ultramarins nicht mehr beständig ist. Die Umwandlung von weissem Ultramarin in blaues kann durch jedes Säureanhydrid, sogar durch Kohlensäure, bewirkt werden; ein kräftig wirkendes Mittel hierfür ist das Chlor. Es bilden sich hierbei jeweils die Natronsalze der betreffenden Säuren. Später theilte KNAPP (l. c.) dann noch Versuche mit, welche ergeben hatten, dass man durch Zusammenschmelzen von entwässertem Borax mit Natriumschwefelleber unter Zusatz von Borsäure ein blaues, violettstichiges Glas erhalten kann, welches in Bildungsweise und Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit Ultramarin hat. KNAPP zeigte ferner, wie auch mit Kieselsäure allein, und umgekehrt mit Thonerde allein sich Ultramarinblau erzeugen lässt, und dass Körper ganz anderer Natur, so Aluminiumborat, Calciumphosphat, Zinnoxyd ebenfalls der Blaufärbung fähig sind.

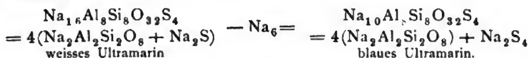
Sehr eingehend ist Zusammensetzung und Constitution in einer von R. HOFFMANN (30) veröffentlichten Abhandlung discutirt. Auch er tritt für die schon wiederholt ausgesprochene Anschauung ein, dass beim Uebergang des grünen in blaues Ultramarin dem ersteren Natrium entzogen werde. Die Zusammensetzung des reinen, lufttrocknen Thones wird nach RAMMELSBERG und FORCHHAMMER (vergl. dies. Handb. Art. »Thonwaaren«, Bd. XII, pag. 16) ausgedrückt durch die Formel $H_2Al_2Si_2O_8 + H_2O$. Glüht man eine innige Mischung von Soda und Thon in derselben Weise wie die gewöhnliche Ultramarinmischung, so wird bei Anwendung von 30 Thln. Thon (wasserfrei berechnet) auf 18 Thle. kohlensaures Natron der Thon vollständig aufgeschlossen, indem fast alles Natrium gebunden und die Kohlensäure bis auf Spuren ausgetrieben wird. Wendet man weniger Soda an, so ist die Aufschliessung unvollständig, bei überschüssiger Soda bleibt diese ungebunden zurück. Die Zusammensetzung der aufgeschlossenen Masse wird ausgedrückt durch die Formel $Na_2Si_2Al_2O_8$; sie ist aus dem lufttrocknen Thon entstanden durch Entweichen des Wassers und Ersatz der beiden basischen Wasserstoffatome durch Natrium oder, wenn man von der Formel des geglühten Thones $Al_2Si_2O_7$ ausgeht, durch Eintritt von Na_2O in das Silicataluminat des Natriums. Diese Verbindung ist als das in den kieselarmen Ultramarinverbindungen enthaltene Silicat zu bezeichnen, und durch Anlagerung von Sulfosalzen des Natriums an dasselbe entstehen die Ultramarinverbindungen. Thatsächlich erhält man gutes Ultramarin, wenn man die aufgeschlossene Masse mit Soda, Schwefel und Harz dem gewöhnlichen Brennprocess unterwirft. Im Wesentlichen dasselbe vollzieht sich, wenn man Thon mit Natriumsulfat und Kohle oder mit Soda, Schwefel und Kohle unter Luftabschluss glüht: der Thon sättigt sich mit Natron, wahrscheinlich unter Bildung des erwähnten Silicates, es tritt noch Einfach-Schwefelnatrium hinzu und es bildet sich weisses Ultramarin. Diesem kommt dann die Formel $Na_2Al_2Si_2O_8 + Na_2S$ zu, welche sich von derjenigen des lufttrocknen Thones durch Ersatz des basischen Wasserstoffs durch Natrium und des Wassers durch Na_2S unterscheidet. Ein solches Ultramarinweiss dürfte bei der Zerlegung durch Säuren nur Schwefelwasserstoff, aber keinen Schwefel abscheiden. Thatsächlich entsprach aber weder das von HOFFMANN noch das von RITTER untersuchte Ultramarin dieser Anforderung, bei dem ersteren war das Verhältniss von $Sa:Sb = 2:1$, bei letzterem wie $3:1$. Es kann dies jedoch nicht Wunder

nehmen, da es sehr schwer ist, das weisse Ultramarin völlig rein zu bekommen. Wird dem weissen Ultramarin Natrium entzogen, so geht dasselbe unter stetiger Farbenänderung durch gelb, grün in das blaue Produkt über. Dabei ändert sich die Bindungsweise des Schwefels im Sinne folgender Gleichung:



$$3Na_2S - 2Na_2 = Na_2S_3 \quad \text{oder} \quad 5Na_2S - 4Na_2 = Na_2S_5,$$

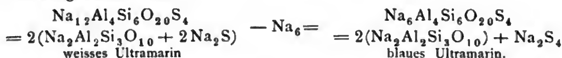
für das blaue Ultramarin ergab die Jodmethode $Sa:Sb = 1:3$ oder auf ein Natriumpolysulfid bezogen, hätte man im blauen Ultramarin Na_2S_4 anzunehmen. Hält man daran fest, dass der Uebergang des weissen in blaues Ultramarin bei Ausschluss aller nebenherlaufenden Zersetzungen nur auf einem Austritt von Natrium beruht, so entsteht das blaue Ultramarin, indem aus 4 Mol. des weissen 3 Mol. Natrium austreten:



$$\underset{\text{weisses Ultramarin}}{\begin{matrix} Na_{16}Al_8Si_8O_{32}S_4 \\ = 4(Na_2Al_2Si_2O_8 + Na_2S) \end{matrix}} - Na_6 = \underset{\text{blaues Ultramarin.}}{\begin{matrix} Na_{10}Al_8Si_8O_{32}S_4 \\ = 4(Na_2Al_2Si_2O_8) + Na_2S_4 \end{matrix}}$$

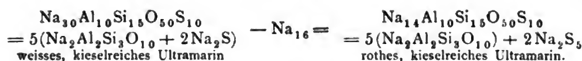
Das Vorkommen von Schwefelsauerstoffverbindungen im Ultramarin führt auch HOFFMANN auf Verunreinigungen zurück. Möglicherweise sind sie ähnlich dem Ultramarin selber, in diesem in chemischer Silicatbindung vorhanden, da sie sich durch Wasser nicht völlig auswaschen lassen.

Weniger leicht erklärt sich nach HOFFMANN die Bildung der kieselreichen Ultramarine, weil es noch nicht gelungen ist, ein weisses, kieselreiches Ultramarin genügend rein darzustellen. Geht man für die kieselreiche Reihe von einem Silicat $H_2Al_2Si_3O_{10} + 2H_2O$ aus, so müsste dieses beim Aufschliessen mit Soda übergehen in $Na_2Al_2Si_3O_{10}$, fügt man dieser Formel, analog dem Vorgang in der kieselarmen Reihe, 2 Mol. Na_2S zu, so ergiebt sich als Formel für das weisse, kieselreiche Ultramarin der Ausdruck $Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2Na_2S$. Zur Formel des kieselreichen, blauen Ultramarins gelangt man, wenn man sich aus 2 Mol. des eben erwähnten weissen Ultramarins, wie beim kieselarmen, 3 Mol. Natrium ausgetreten denkt:

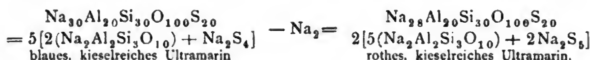


$$\underset{\text{weisses Ultramarin}}{\begin{matrix} Na_{12}Al_4Si_6O_{20}S_4 \\ = 2(Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2Na_2S) \end{matrix}} - Na_6 = \underset{\text{blaues Ultramarin.}}{\begin{matrix} Na_6Al_4Si_6O_{20}S_4 \\ = 2(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + Na_2S_4 \end{matrix}}$$

Ebenfalls in die kieselsäurereiche Reihe der Ultramarine gehören jene später noch näher zu besprechenden Produkte, welche als violettes, gelbes und rothes Ultramarin bezeichnet werden. Wenn man z. B. trockne Salzsäure in Gegenwart von Luft oder einem anderen Oxydationsmittel über blaues Ultramarin leitet, so geht dieses allmählich in eine violette und schliesslich in eine intensiv rosaroth gefärbte Substanz über, ohne dass Schwefelwasserstoff oder andere Säuren des Schwefels in nennenswerther Menge gebildet werden. Der ganze Schwefelgehalt des Ultramarinblaus scheint also in die neue Verbindung überzugehen. Beim Auswaschen des rothen Produktes geht nur Chlornatrium und etwas Thonerde in Lösung und die Analyse ergiebt, dass sich der Natriumgehalt um etwa $\frac{1}{4}$ vermindert, sowie, dass sich die Bindungsweise des Schwefels im gleichen Sinne geändert hat, wie beim Uebergang des RITTER'schen weissen Ultramarins zu Grün und Blau. Das Verhältniss von $Sa:Sb$ ist jetzt genau $1:4$, d. h. dasjenige des Fünffach-Schwefelnatriums. Zur Formel des rothen Ultramarins gelangt man durch Abzug von $8Na_2$ von dem Fünffachen der Formel des hypothetischen, kieselreichen, weissen Ultramarins oder durch Abzug von Na_2 von der fünffachen Formel des kieselreichen, blauen Ultramarins. In letzterem Falle erscheint die Formel des rothen Produktes aber verdoppelt:

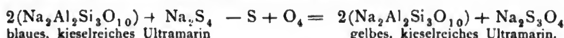


$$\underset{\text{weisses, kieselreiches Ultramarin}}{\begin{matrix} Na_{30}Al_{10}Si_{15}O_{50}S_{10} \\ = 5(Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2Na_2S) \end{matrix}} - Na_{16} = \underset{\text{rothes, kieselreiches Ultramarin.}}{\begin{matrix} Na_{14}Al_{10}Si_{15}O_{50}S_{10} \\ = 5(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + 2Na_2S_5 \end{matrix}}$$



$$\underset{\text{blaues, kieselreiches Ultramarin}}{\begin{matrix} Na_{30}Al_{20}Si_{30}O_{100}S_{20} \\ = 5[2(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + Na_2S_4] \end{matrix}} - Na_2 = \underset{\text{rothes, kieselreiches Ultramarin.}}{\begin{matrix} Na_{28}Al_{20}Si_{30}O_{100}S_{20} \\ 2[5(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + 2Na_2S_5] \end{matrix}}$$

Eine Formel für das gelbe Ultramarin kann man aus der des kieselreichen, blauen ableiten, wenn man ¼ des Schwefelgehalt des letzteren als ausgetreten annimmt und die äquivalente Menge des g a n z e n Schwefelgehaltes des blauen Ultramarins an Sauerstoff als zugetreten betrachtet:



$$\underset{\text{blaues, kieselreiches Ultramarin}}{2(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + Na_2S_4} - S + O_4 = \underset{\text{gelbes, kieselreiches Ultramarin.}}{2(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + Na_2S_3O_4}$$

In sehr übersichtlicher Form hat HOFFMANN am Schlusse seiner Arbeit die verschiedenen Ultramarine, mit den entsprechenden Mineralien (nach RAMMELSBERG's Formeln) und hypothetischen Silicaten in 2 Reihen wie folgt zusammengestellt:

Kieselarme Reihe:

Kaolin	$H_2Al_2Si_2O_8 + H_2O$
„ mit Soda gelöst	$Na_2Al_2Si_2O_8$
Weisses Ultramarin	$Na_2Al_2Si_2O_8 + Na_2S$
Blaues Ultramarin	$4(Na_2Al_2Si_2O_8) + Na_2S_4$
Nosean	$2(Na_2Al_2Si_2O_8) + Na_2SO_4$
Hauyn	$2\left(\left.\begin{matrix} Na \\ \frac{Ca}{2} \end{matrix}\right\} Al_2Si_2O_8\right) + \left.\begin{matrix} Na \\ \frac{Ca}{2} \end{matrix}\right\} SO_4$
Frischer Sodalith	$3(Na_2Al_2Si_2O_8) + 2NaCl.$

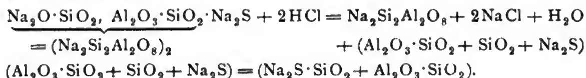
Kieselreiche Reihe.

Hypothetisches Grundsilicat . . .	$H_2Al_2Si_3O_{10} + 2H_2O$
Dasselbe mit Soda geglüht . . .	$Na_2Al_2Si_3O_{10}$
Mesotyp (Natrolith)	$Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2H_2O$
Zersetzter Sodalith	$Na_2Al_2Si_3O_{10}$ (mit Spuren von NaCl)
Hypothetisches, weisses Ultramarin .	$Na_2Al_2Si_3O_{10} + 2Na_2S$
Blaues Ultramarin	$2(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + 2Na_2S_4$
Rothes „	$5(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + 2Na_2S_5$
Gelbes „	$2(Na_2Al_2Si_3O_{10}) + Na_2S_3O_4.$

Diese Formel hat HOFFMANN unter der Benutzung der HAUSHOFER'schen Silicatformeln (31) zum Theil auch in Strukturformeln aufgelöst, die er aber selbst als rein hypothetisch ansieht und bezüglich deren wir auf die besprochene HOFFMANN'sche Abhandlung verweisen.

Zu anderer Auffassung über Zusammensetzung und Constitution des Ultramarins gelangt R. RICKMANN (32); zwar nimmt auch er im Ultramarinweiss das Silicat, $Na_2Al_2Si_2O_8$, verbunden mit Einfach-Schwefelnatrium an, aber nur mit der Hälfte von Schwefelnatrium, welche die HOFFMANN'sche Formel ausspricht. Nach RICKMANN würde also die Zusammensetzung des Ultramarinweiss durch die Formel $2(Na_2Si_2Al_2O_8) + Na_2S$ ausgedrückt, was mit den Ergebnissen der Analyse besser stimmt. Einem Ultramarinweiss, hergestellt aus 100 Thln. Kaolin, 90 Thln. calcinirtem Glaubersalz und 17 Thln. Kohle wurden bei der Ueberführung in Blau mittelst Salzsäuregas 6·60 % Na in Form von durch Wasser auswaschbarem Chlornatrium entzogen, gegenüber 7·09 %, welche die RICKMANN'sche

Formel verlangt. Die Bildung von Ultramarinblau aus Weiss ist dann folgendermaassen zu formuliren:



$$\underbrace{Na_2O\cdot SiO_2,\ Al_2O_3\cdot SiO_2}\cdot Na_2S + 2HCl = Na_2Si_2Al_2O_8 + 2NaCl + H_2O$$
$$= (Na_2Si_2Al_2O_8)_2 \qquad + (Al_2O_3\cdot SiO_2 + SiO_2 + Na_2S)$$
$$(Al_2O_3\cdot SiO_2 + SiO_2 + Na_2S) = (Na_2S\cdot SiO_2 + Al_2O_3\cdot SiO_2).$$

Hierbei wird angenommen, dass das Natrium nicht dem Schwefelnatrium, sondern dem Silicat entzogen wird, so dass im Ultramarinblau ein Natriumsulfosilicat von der Formel $SiO\begin{smallmatrix}ONa\\SNa\end{smallmatrix}$ vorhanden ist. Gestützt wird diese Erklärungsweise durch den Umstand, dass das bläuende Mittel dem Ultramarinweiss nicht nur Natrium, sondern auch Aluminium entzieht, was auf eine Zersetzung des Doppelsilicates hinweist. Ferner ist die Menge des entwickelten Schwefelwasserstoffs bei der Bläuung nicht gross genug, um vollständige Zersetzung des Natriumsulfides annehmen zu können. Soll der Uebergang von Weiss zu Blau durch Bildung von Polysulfiden bedingt sein, so müsste diese Umwandlung auch durch andere, die Bildung von Polysulfiden bewirkende Mittel, und nicht nur durch die Entziehung von Natrium bewirkt werden. Polysulfid bildet sich aber auch durch Zuführung von Schwefel zu Einfach-Schwefelnatrium, und es müsste sich deshalb Ultramarinweiss beim Glühen mit Schwefel unter Luftabschluss in Ultramarinblau überführen lassen, was jedoch nicht der Fall ist.

Es ist das Verdienst von K. Heumann, durch eine Reihe von Abhandlungen (33) Klarheit in die bis dahin ebenso verwirrte wie voluminöse Literatur des Ultramarins gebracht und unsere Kenntnisse über die Constitution des Ultramarins, sowie über die Beziehungen der Ultramarine unter sich, wenigstens in der sogen. kieselarmen Reihe, wesentlich gefördert zu haben. Heumann hat zunächst versucht, Ultramarine zu gewinnen, in welchen das Natrium durch andere Metalle ersetzt ist. Er stellte Silberultramarin her, ein Produkt, welches zuerst Unger (34) unter Händen gehabt haben wollte und mit dessen Untersuchung sich auch Philipp (35), Dollfuss und Goppelsröder (36) und Böttinger in dessen vorhin erwähnter Arbeit, sowie de Forcrand und Ballin (37) beschäftigt hatten. Er erhielt dasselbe durch 10—14stündiges Erhitzen von Ultramarinblau mit einem grossen Ueberschuss neutraler, gesättigter Silbernitratlösung auf etwa 120° in zugeschmolzenen Röhren als, selbst bei stärkster Vergrösserung, vollkommen gleichartig erscheinendes gelbes Pulver, welches aus mikroskopisch kleinen, durchsichtigen, gelben Körnern von unregelmässiger Form besteht. Das Silberultramarin hat ein continuirliches Spectrum von Roth bis hinter Grün, während Blau und Violett absorbirt sind, und ist gegen Licht sehr unempfindlich. Die Einwirkung des Silbernitrates auf blaues Natriumultramarin ist eine glatt verlaufende Substitution des gesammten Natriums durch die äquivalente Menge Silber, dabei auftretende Nebenreactionen sind als ganz unwesentlich zu betrachten. Zu äusserst interessanten Ergebnissen führten Versuche, welche Heumann mit verschiedenen Reagentien in ihrer Wirkung auf Silberultramarin machte. Salzsäure zersetzt das Silberultramarin derart, dass $\frac{1}{4}$ des Silbers als Schwefelsilber und $\frac{3}{4}$ als Chlorsilber abgeschieden werden. Durch die Thatsache, dass sich Hauyn zu weissem Ultramarin reduciren lässt, worauf wir weiter unten noch zurückkommen, ist bewiesen, dass derjenige Schwefel, welcher bei der Zersetzung des Ultramarins durch Säuren als Schwefelwasserstoff auftritt, im Ultramarinmolekül sicherlich nicht in näherer Verbindung mit Aluminium stehen

kann, sondern ohne Zweifel an Natrium zu Natriumsulfid gebunden ist. Daraus muss weiter geschlossen werden, dass $\frac{1}{3}$ des Silbers im Silberultramarin mit Schwefel zu einem Sulfid verbunden ist, während $\frac{2}{3}$ des Silbers sich in näherer Bindung mit Sauerstoff (also wohl im Silicat) befinden. Bestätigt werden diese Schlüsse durch das Verhalten des Silberultramarins gegen Chlornatriumlösung. Während jenes beim Schmelzen mit Haloidalkalien seinen gesammten Silbergehalt mit Leichtigkeit gegen Alkalimetall austauscht, verläuft die Reaction mit kochender Kochsalzlösung träger und zwar so, dass $\frac{2}{3}$ des im Silberultramarin enthaltenen Silbers leichter durch Natrium zu ersetzen sind, als das letzte Drittel, welches somit in anderer Weise und zwar fester im Ultramarin gebunden sein muss. Heumann kommt ebenfalls zu der Ansicht, es sei das gewöhnliche Ultramarinblau als die Verbindung eines Silicates mit einem Sulfid des Natriums anzusehen und schliesst aus dem Verhalten des Silberultramarins gegen verdünnte Säuren und Kochsalzlösung, dass im Silberultramarin das Silbersilicat doppelt so viele Silberatome enthält als das angelagerte Silbersulfid und beim Kochen des Silberultramarins mit Chlornatriumlösung nur das im Silicat enthaltene Silber durch Natrium ersetzt wird. Die Zersetzung des Silberultramarins mit Natronlauge, wobei sich ein Niederschlag, bestehend aus Ag_2S, Ag_2O und dem sogen. Thonrückstand abschied, und die Bestimmung der Menge des Silberoxyds führte in Uebereinstimmung mit den vorherigen Reactionen zu dem Ergebniss, dass $\frac{2}{3}$ des Silbers im Molekül an Sauerstoff und $\frac{1}{3}$ an Schwefel gebunden sein muss. Die leichte Umsetzbarkeit des Silberultramarins mit geschmolzenen Haloidalkalien ermöglichte die Darstellung von Kaliumultramarin und Lithiumultramarin in einfacher Weise. Schmiltzt man in geeigneten Mengenverhältnissen getrocknetes Silberultramarin mit reinem wasserfreien Jodkalium, so bildet sich Kaliumultramarin; dasselbe ist von schön dunkelblauer Farbe mit einem Stich ins Grünliche. In analoger Weise hergestelltes Lithiumultramarin war von prächtig reinblauer Farbe. Wurde dieses in einem Gemisch von Salzsäuregas und Luft erhitzt, so entstand ein Einwirkungsprodukt von schön pfirsichblüthrother Farbe. Grünes Ultramarin liefert beim Erhitzen mit Silbernitratlösung in zugeschmolzenen Röhren ein dem aus Blau dargestellten Silberultramarin äusserlich ähnliches, grünlichgelbes Produkt, welches aber beim Schmelzen mit Jodalkalien keine blauen, sondern grüne Alkaliultramarine liefert. Entgegen der Anschauung von Hoffmann bleibt die Verschiedenheit des grünen Ultramarin vom blauen also auch beim Uebergang in die Silberverbindung bestehen. Aus einer Reihe eigener und fremder Analysen berechnete Heumann, indem er den Gehalt an Wasser und Thonrückstand abzog, dass das Atomverhältniss der besten Ultramarine von verschiedener Darstellung, aus verschiedenen Fabriken und mit verschiedenen einwerthigen Metallen stets dasselbe war, nämlich $M^{I}_{2·9}Al_{2·2-2·5}Si_{2·4-2·6}SO_{9-11}$. Da in Folge unvermeidlicher Nebenreactionen der Gehalt des Fabrikproduktes an Aluminium und Silicium stets etwas höher sein musste als derjenige der reinen Ultramarinverbindung, so kann für letztere mit grösster Wahrscheinlichkeit das Atomverhältniss $M^{I}_{3}Al_2Si_2SO_{8·4-8·7}$ angenommen werden. Ein frei von störenden Sauerstoffverbindungen auf besondere Weise dargestelltes Ultramarinblau von prächtiger Farbe ergab dasselbe Verhältniss wie die übrigen Ultramarine. Die Bindungsform des Schwefels, welche bei diesem Produkt durch Einwirkung der Luft, wie dies bei fabrikatorisch hergestelltem Ultramarin der Fall ist, nicht verändert sein konnte, ist diejenige eines Disulfides, was vollständig mit den Spaltungsprodukten des Silberultramarins und der festeren Bindung von $\frac{1}{3}$ des

Silbers in demselben übereinstimmt. Dementsprechend ist die allgemeine Formel der Ultramarine $M^I_4Al_4Si_4O_{16\cdot8-17\cdot4}$, $M^I_2S_2$ oder $2M^I_2Al_2Si_2O_{8\cdot4-8\cdot7}$, $M^I_2S_2$. Das reinblaue Ultramarin erscheint demnach als eine Substanz von der Formel $2Na_2Al_2Si_2O_8\cdot Na_2S_2$, d. h. als die Verbindung eines aus Thon und Soda künstlich darstellbaren, die Hauptmasse des Nephelins bildenden Silicates $Na_2Al_2Si_2O_8$, mit Natriumsulfid. Dasselbe Silicat enthalten, wie schon früher hervorgehoben, einige Mineralien der Lasursteingruppe. Von ganz besonderem Interesse ist der von HEUMANN durchgeführte Versuch der Reduction des Hauyns. Wird dieses Mineral, dessen Zusammensetzung $2Na_2Al_2Si_2O_8\cdot Na_2SO_4$ ist, im Wasserstoffstrome geglüht, so geht es in ein Produkt von der Zusammensetzung $2Na_2Al_2Si_2O_8\cdot Na_2S$ über, welche sich identisch erwies mit dem weissen Ultramarin von RITTER. Wird dasselbe in ausgewaschenem Zustande mit Bläuungsmitteln behandelt, so liefert es ein Gemenge aus Ultramarinblau mit Nephelinsilicat entsprechend der Gleichung:

$$\underset{\text{reducirter Hauyn}}{2[2(Na_2Al_2Si_2O_8)\cdot Na_2S]} - Na_2 = \underset{\text{Ultramarinblau}}{2Na_2Al_2Si_2O_8\cdot Na_2S_2} + \underset{\text{Nephelin,}}{2Na_2Al_2Si_2O_8}$$

woraus sich erklärt, warum aus reinem Ultramarinweiss dargestelltes Blau noch unreiner bezw. farbschwächer ist, wie das an sich schon unreine Fabrikblau. Das im Ofen zunächst entstehende weisse Ultramarin nimmt im nascirenden Zustand den gleichfalls im *status nascendi* befindlichen Schwefel auf, welcher aus der überschüssiges Schwefelnatrium enthaltenden rohen Glühmasse durch die Wirkung der schwefligen Säure und des Luftsauerstoffes in Freiheit gesetzt wird. Der Bläuungsprocess beruht also auf der Ueberführung des mit Silicat verbundenen Monosulfids in Disulfid durch nascirenden Schwefel. Ob grünes Ultramarin von reinster Farbnuance als ein selbstständiges Zwischenprodukt — vielleicht eine Verbindung von weissem mit blauem Ultramarin — anzusehen ist, lässt HEUMANN unentschieden. Auch HEUMANN giebt eine die Entstehung des Ultramarins aus Thon und seine Beziehung zu den Mineralien der Lasursteingruppe erläuternde Zusammenstellung, welche sich von der von HOFFMANN für die kieselarme Reihe angeführten nur dadurch unterscheidet, dass in jener das Ultramarinblau nicht als eine Verbindung von Natriumtetrasulfid mit 4 Mol. des Nephelinsilicates, sondern als eine solche von Natriumdisulfid mit 2 Mol. dieses Silicates bezeichnet wird.

Aus einer sehr umfangreichen Abhandlung von GUCKELSBERGER (38) sei hier nur angeführt, dass er die Zusammensetzung des Ultramarinblaus der kieselarmen Reihe durch die Formel $\begin{matrix} S_3 \\ S_3 \end{matrix}\begin{matrix} < Si_6Al_6Na_7O_{24} \\ > Si_6Al_6Na_6O_{23} \\ < Si_6Al_6Na_7O_{24} \end{matrix}$, desjenigen der kieselreichen Reihe durch die Formel $\begin{matrix} S_3 \\ S_3 \end{matrix}\begin{matrix} < Si_6Al_4S_2Na_7O_{21} \\ > Si_6Al_4S_2Na_6O_{20} \\ < Si_6Al_4S_2Na_7O_{21} \end{matrix}$ ausdrückt. Nach ihm bildet der intraradicale Schwefel nebst angelagertem Natrium den Angriffspunkt für Chlor und Wasserdampf oder Chlorwasserstoff und Sauerstoff bei der Entstehung des rothen Ultramarins. Diese Formeln entbehren jedoch der nothwendigen Begründung.

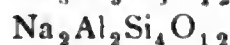
In mehreren Abhandlungen im Journal für praktische Chemie beschreibt KNAPP (39) eine eigenthümliche Art der Ultramarinbildung, nämlich auf nassem Wege. Diese Bildung von Blau nach Art des Ultramarins auf nassem Wege wird nach KNAPP durch Behandlung sehr verschiedener Stoffe mit Natriumschwefelleber hervorgerufen. Das Blau lässt sich hervorbringen mit natürlichem

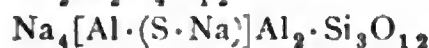
Thon, mit künstlich durch Fällung erzeugten Verbindungen von Kieselerde mit Thonerde in anderen Verbindungsverhältnissen, mit den einzelnen Bestandtheilen des Thones, der Kieselsäure und Thonerde, jeder für sich, es entwickelt sich, wenn man dem Thonerdesilicat das Borat substituirt und seine Erzeugung gelingt auch mit Körpern gänzlich verschiedener Natur, z. B. mit dreibasischem Calciumphosphat. Zur Bildung des Blau ist also eine bestimmte chemische Constitution der verwendeten Körper nicht nöthig, sondern es genügt, nach KNAPP, wenn der zur Hervorbringung des Blau dienende Körper sich in einem gewissen Molecularzustande befindet, der die Zugänglichkeit der in Wirkung tretenden Reagentien in seine Masse verbürgt. Dieser Zustand erfolgt bei den natürlichen Thonen durch Aufschliessung und ist den übrigen Stoffen an und für sich eigen. Anderseits läuft durch alle Phasen der Bildung dieses Blaus als unerlässliche Bedingung die Gegenwart von Schwefelleber, gleichviel ob dieses von vornherein fertig zugesetzt wird oder sich erst im Verlauf des Versuches bildet. Die Fähigkeit der Schwefelleber, die Blaubildung hervorzurufen, schreibt KNAPP ihrem Gehalte an schwarzem Schwefel zu. Dieser schwarze Schwefel soll sich beim Schmelzen der Schwefelleber, wenn auch nur in geringer Menge, bilden. Beim Lösen der Schwefelleber in Wasser fällt ein Theil heraus, ein anderer bleibt gelöst, auch in der Kälte. Kommt diese Lösung, die eine schwache Färbeflotte vorstellt, mit Substraten in Berührung, so setzt sie schwarzen Schwefel, unter Entwicklung blauer Farbe, als dünnen Anflug auf der Oberfläche derselben ab. Beim Calciumphosphat geschieht dies ohne Weiteres, bei den übrigen Kieselsäure- und Thonerdegallerten und aufgeschlossenem Kaolin erst, nachdem sie vorher erhitzt worden sind. Diese Körper üben an sich nämlich keine hinreichende Flächenanziehung aus, gewinnen dieselbe vielmehr erst durch das aufgenommene Schwefelmetall; denn Schwefelmetalle zeichnen sich ganz besonders aus durch physikalische Affinität zum schwarzen Schwefel.

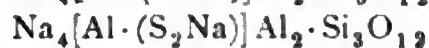
Schliesslich soll noch einer anderen Arbeit Erwähnung gethan werden, die, auf krystallographisches Gebiet übergreifend, zu ganz anderen Ergebnissen bezüglich der Zusammensetzung des Ultramarins gelangt als die seither mitgetheilten. W. C. BROGGER und BÄCKSTROM (40) kommen auf Grund von Analysen des Lasursteines dazu, dass die in demselben vorhandene Ultramarinverbindung die Zusammensetzung $Na_4[Al\cdot(S_3\cdot Na)]Al_2(SiO_4)_3$ besitze. Die Verfasser bestreiten, dass sich beim Aufschliessen von Kaolin Nephelin bilde; sie behaupten vielmehr ein weisses Pulver erhalten zu haben, bestehend aus wasserhellen, durchsichtigen Körnchen, welche sich krystallinisch, aber nicht idiomorph begrenzt und vollkommen isotrop zeigten. Diese Substanz ist nicht mit dem Nephelin identisch, sondern nur von dem Nephelin nahe verwandter Zusammensetzung und regulär krystallisirend; es soll ihr die Zusammensetzung $Na_3Al_3(SiO_4)_3$ zukommen. Dem weissen Ultramarin wird die Formel $Na_4[Al\cdot(S\cdot Na)]Al_2(SiO_4)_3$, dem grünen die Formel $[2[Na_3Al_3(SiO_4)_3]\cdot 3[Na_4[Al\cdot(S_2Na)]Al_2(SiO_4)_3]]$ zuertheilt.

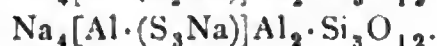
In den künstlichen Ultramarinprodukten sollen folgende einander homöomorph ersetzende Verbindung anzunehmen sein:


$Na_3Al_3Si_3O_{12}$


$Na_2Al_2Si_4O_{12}$


$Na_4[Al\cdot(S\cdot Na)]Al_2\cdot Si_3O_{12}$


$Na_4[Al\cdot(S_2Na)]Al_2\cdot Si_3O_{12}$


$Na_4[Al\cdot(S_3Na)]Al_2\cdot Si_3O_{12}$.

Als »färbende Verbindung« nehmen die Verfasser im Lasurstein und blauen künstlichen Ultramarin dieselbe Substanz an, nämlich eine der Sodalithgruppe angehörige regulär krystallisirende Verbindung $Na_4[Al\cdot(S_3Na)]Al_2(SiO_4)_3$. Im künstlichen Ultramarin soll mit dieser Verbindung eine andere unbekannte in isomorpher Mischung enthalten sein, welche weder im Lasurstein noch sonst in der Natur vorkommt von der oben angegebenen Zusammensetzung $Na_3Al_3(SiO_4)_3$.

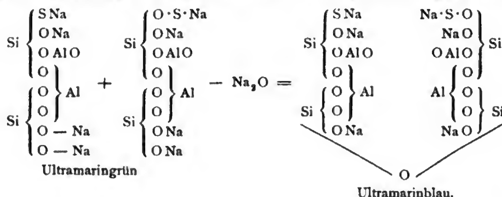
In dem Lehrbuch der anorganischen Chemie von MICHAELIS, 5. Aufl., 4. Abthl., pag. 143, werden für das Ultramarinblau und seine Muttersubstanzen Constitutionsformeln gegeben, die hier mitgetheilt sein mögen. Das beim Aufschliessen des Kaolins entstehende Silicat wird als Natrium-Aluminiumsalz der Orthokieselsäure betrachtet von der Formel

```
               Al     Al
              ⌢⌢    ⌢⌢
O Na O Na O O  O O O O;
   \ /⁄⁄        \|/⁄
    Si          Si
```

ein um Na_2O reicheres Silicat, in welchem statt 1 At. Al die einwerthige Gruppe AlO fungirt, hätte die Constitution

```
Na Na    Al    AlO Na Na
|  |    ⌢⌢⌢    |   |  |
O  O  O  O  O  O   O  O
 \ /⁄⁄       \ /⁄⁄
  Si          Si
```

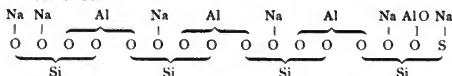
und könnte als Muttersubstanz des Ultramarins betrachtet werden, wenn dessen Zusammensetzung durch die einfachste Formel $Na_2Al_2Si_2O_8Na_2S$ ausgedrückt wird; man braucht sich nur an Stelle einer ONa-Gruppe im Silicat die Gruppe SNa eingetreten zu denken. Die allerdings nicht bewiesene Annahme, das Ultramaringrün könne ein Gemisch oder eine Verbindung dieses Silicates mit einer um 1 Atom Sauerstoff reicheren Verbindung $Na_2Al_2Si_2O_8\cdot Na_2S\cdot O$ sein, ermöglicht die Erklärung des Uebergangs von Ultramaringrün in Blau unter Austritt von Na_2O durch folgende Formel:



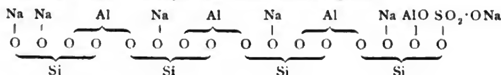
Ultramaringrün

Ultramarinblau.

Das Ultramarinweiss wäre dann aufzufassen als basisches Aluminium-Natriumsalz der Orthosulfokieselsäure, $H_{16}Si_4O_{15}S$,



und dem Hauyn hätte man dementsprechend die Formel zu geben:



Violettes, rothes, gelbes Ultramarin.

Schon mehrfach ist im Texte dieser Abhandlung des violetten, rothen und gelben Ultramarins Erwähnung geschehen, auch hervorgehoben worden, dass diese Produkte zu den kieselreichen Ultramarinen gehören. Beim Brennen des Ultramarins hat man schon lange beobachtet, dass an den Rändern, in

Tiegelrissen u. s. w. ein rother, gelber oder weisser Anflug sich bildet; bei kieselreichem Blau, besonders wenn es schwach gebrannt ist, sind oft ganze Ecken violett. Diese in der Farbe veränderten Stellen des Rohbrandes sind durch Einwirkung von Schwefeltrioxyd aut erhitztes Blau entstanden. Das erste künstliche Violett ist schon ziemlich alten Datums. Ungefähr im Jahre 1859 brachte die Nürnberger Ultramarinfabrik nach Anleitung von Prof. LEYKAUF hergestelltes Violett in den Handel. LEYKAUF liess feuchtes Chlorcalcium auf Ultramarinblau in den warmen Räumen oberhalb der Brennöfen einwirken, wodurch das Blau einen violetten Stich bekam. Unter dem Einfluss der Luft zersetzte sich das feuchte Chlorcalcium unter Abspaltung von Salzsäure, welch' letztere mit Luft auf Ultramarinblau reagirte. Im Grossen wurde aber damals die Waare nicht weiter als zu einem violett nuancirten Blau gebracht. Im Jahre 1872 entdeckte WUNDER (41) eine brauchbare Darstellungsweise für Violett. Gelegentlich einer Bestimmung des Gesammtschwefels in einem Ultramarinblau durch Ueberleiten von Chlorgas über das erhitze Ultramarin fand er, dass sich hierbei ein braunrother Körper bildete, der beim Waschen unter Wasserbindung violett wurde. Am besten entstand dieser Körper bei einer Temperatur von ungefähr 300°. Beim Auswaschen ging Chlornatrium in Lösung, das gebildete Violett war chlorfrei, hatte aber Wasser gebunden, welch' letzteres bei höherer Temperatur entwich unter Zersetzung des Violetts und Uebergang desselben in Blau. Ein ähnlicher brauner Körper bildete sich beim Ueberleiten von Schwefeltrioxyd oder durch Einwirkung von Chlorschwefel auf erhitztes Ultramarin. Brachte man die chlorhaltige, braunrothe Verbindung in absoluten Alkohol, so bildete sich eine mehr röthlich violette Substanz, welche organische Bestandtheile enthielt; auch war der Geruch nach Chloräthyl zu beobachten. Beim Leiten von Ammoniakgas über die chlorhaltige Verbindung bildete sich ebenfalls Violett und dieses hatte Ammoniak aufgenommen, welches sich durch Waschen mit Wasser nicht mehr entfernen liess, sondern nur durch Erhitzen oder besser beim Schmelzen mit Aetzkalien. Auch Anilin wurde ähnlich gebunden. Es zeigte sich aber bald, dass zur Herstellung schönen Violetts die braunrothe Verbindung nicht erst dargestellt zu werden braucht, sondern dass sich jenes auch durch Ueberleiten von Chlorgas und Wasserdampf über auf 160—200° erhitztes Ultramarin bildet. Kieselreiches Blau ist geeigneter zur Bildung des Violetts als thonerdereiches. Das so erhaltene Violett ist unveranderlich im Aetzkalk, was der Tüncher mit dem Ausdruck bezeichnet: »es steht im Kalk«. Nach J. ZELTNER (42) entsteht rothes Ultramarin, wenn man Ultramarinviolett auf 130—150° erhitzt und der Einwirkung von Salpetersäuredämpfen aussetzt. Concentrirte Salpetersäure giebt eine bis zu lichtem Rosa aufsteigende Farbe, verdünnte Salpetersäure ein dunkler rothes Ultramarin. Die verschiedenen Verfahren zur Bildung von Violett beruhen alle auf der Einführung von Hydroxyl in das Molekül des Ultramarinblaus oder -grüns. Entweder es wird bei 300° Chlor über Ultramarin geleitet oder dieses mit Schwefelsäureanhydrid behandelt und die Masse alsdann mit Wasser, kohlensauren oder Aetzalkalien erwärmt. Erhitzt man grünes oder blaues Ultramarin mit Chlor und Wasserdampf auf 160°, so entsteht direkt das Hydroxylderivat. Mischt man das Ultramarinblau mit Salzgemengen, welche beim Erhitzen mit Wasser in Halogen, Stickstoff u. s. w. zerfallen, wie z. B. Natronsalpeter und Salmiak, und erhitzt im Tiegel, so bildet sich direkt hydroxylirtes Ultramarin bezw., wie es ZELTNER bezeichnet, Ultramarinamid bei Gegenwart von Ammoniumsalzen. Endlich kann man auch das Ultra-

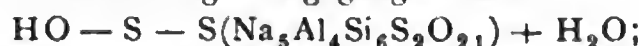
marinblau bei 160—180° der Einwirkung einer Säure, eines Oxydationsmittels und Wasser aussetzen, um die Violettbildung zu bewirken. C. MAHLA wollte behufs Darstellung von Violett das Chlor im Ultramarin selbst entwickeln. Er griff auf eine alte Methode zurück, wonach Chlor durch Erhitzen von Salmiak mit Ammoniumnitrat erhalten werden kann, entsprechend der Gleichung


$$NH_4Cl + 2NH_4NO_3 = Cl + 6H_2O + 5N.$$

Vermischt man diese beiden Salze oder auch ein anderes Nitrat und Salmiak mit Ultramarinblau und erhitzt in Tiegeln auf 200°, so entsteht direkt ein schönes Violett. Dasselbe hat Ammoniak gebunden, welches ihm durch Wasser nicht entzogen werden kann. Es hat sich übrigens gezeigt, dass dieses Violett auch durch blosses Erhitzen von Ultramarinblau mit Salmiak erhalten werden kann. Das MAHLA'sche Violett hat aber den Nachtheil, nicht kalkbeständig zu sein; mit Kalkweiss vermischt geht es nach 3 Tagen in Graugrün über. Da sich bei der Violettfabrikation mit feuchtem Chlorgas Salzsäure bildet, so lag der Schluss nahe, dass sich das Chlorgas durch Chlorwasserstoff werde ersetzen lassen, sofern für genügenden Luftzutritt gesorgt ist. Dies ist auch in der That der Fall, nur muss auf Einhaltung der richtigen Temperatur, 180—230°, geachtet werden. Bei unter 150° wird das Blau durch feuchte Salzsäuredämpfe zersetzt, über 230° dagegen bleibt das Blau unverändert und geht nicht in Violett über. Chlorwasserstoff und Luft allein geben mit Ultramarinblau einen braunrothen Körper, ähnlich dem mit trockenem Chlorgas erhaltenen, der beim Waschen mit Wasser in Violett übergeht. Das Violett, welches mit feuchtem Chlorgas hergestellt wurde, unterscheidet sich von dem als Muttersubstanz dienenden Blau durch ein Minus von $\frac{1}{6}$ des Natriumgehaltes, hat dafür aber Wasser und viel Sauerstoff aufgenommen. Kommt dem zur Bereitung des Violett dienenden Blau die Formel $Na_6Al_4Si_6Si_4O_{21}$ zu, so ist das Violett nach der Formel $Na_5HAl_4Si_6S_4O_{24} + H_2O$ zusammengesetzt. Das Violett enthält viel Thiosulfat. Untersucht man den Farbstoff nach der HOFFMANN'schen Jodmethode, so findet man im Violett 2·3 % Schwefel aus Thiosulfat herrührend, während das Blau, welches zur Herstellung des Violett diente, nur 0·29 % von diesem Schwefel enthielt. Unter Zugrundelegung der für Blau und Violett gegebenen empirischen Formeln könnte man annehmen, dass eine Verbindung


$$Na - S - S - (Na_5Al_4Si_6S_2O_{21})$$

im Blau durch die Violettbildung übergegangen ist in

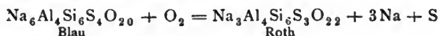

$$HO - S - S(Na_5Al_4Si_6S_2O_{21}) + H_2O;$$

aber mit dieser Formel stimmt die Menge der Tetrathionsäure nicht, die man nach der Jodmethode im Violett findet.

Das rothe und gelbe Ultramarin wurde zuerst von SCHEFFER (43) und BÜCHNER (44) beobachtet. Es bildete sich bei der Darstellung von Ultramarinblau im Muffelofen und zwar dort, wo die Hitze am grössten und der Luftzutritt am stärksten war. Die Analyse des rothen Ultramarins zeigte, dass es sich vom blauen durch einen Mindergehalt an Natrium, aber erhöhten Thonrückstand unterschied. Es ergab sich auch, dass blaues Ultramarin durch Schwefelsäureanhydrid bei 300—400° in einen rothen und zuletzt gelben Farbstoff übergeht. Die gleiche Ueberführung gelingt, wenn man über nicht fertig gebildetes Ultramarin trockenes, salzsäurefreies Chlor bei einer Temperatur von 410° leitet. Nach BÜCHNER bildet sich gelbes und rothes Ultramarin aus blauem durch Oxydation, wenn man letzteres im Sauerstoffstrom erhitzt. Nach SCHEFFER entsteht der gelbe Körper bei »unterdrückter Ultramarinbildung«, geht aber bei

weiter fortschreitender Operation in rothes und schiesslich in blaues Ultramarin über.

Eine interessante Mittheilung über die Beziehungen zwischen gelbem, rothem und blauem Ultramarin verdanken wir P. G. SILBER (45). Er untersuchte ein Roth, wie es in der Marienberger Fabrik durch Einwirkung von Salzsäuregas und Luft bei höherer Temperatur aus kieselreichem Ultramarinblau erhalten wird. Als Zwischenprodukt tritt zunächst Violett auf, welches in seinen Beziehungen zu Blau und Roth eine ähnliche Stelle einnimmt, wie das grüne Ultramarin zu dem Weiss und Blau der kieselarmen Reihe. Unterwirft man dieses Violett einem fractionirten Schlämmprocess, so lässt sich aus demselben unverändertes Blau abscheiden. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das durch einmalige Behandlung des Violett mit Salzsäure erhaltene gewöhnliche Roth (Handelswaare); man kann aus leltzterem eine, wenn auch geringe Quantität Violett abschlämmen. Dieser violette Antheil im Roth des Handels lässt sich auf zwei Ursachen zurückführen: einerseits auf eine nicht durchgreifende Einwirkung der Salzsäure, anderseits auf die Eigenthümlichkeit des vollkommenen Roth, in längerer Berührung mit verdampfendem Wasser — Bedingungen wie sie beim Auswaschen und Trocknen der Farbe vorhanden sind — sehr allmählich sich wieder in Violett zurückzuverwandeln. Ein vollkommenes Roth, in welchem man unter dem Mikroskop weder blaue noch violette Körner wahrnimmt, erhält man durch wiederholte Einwirkung von Salzsäure auf die rothe Handelswaare, Auswaschen des Chlornatriums mit schwach alkalischem Wasser und vorsichtiges Trocknen bei niederer Temperatur. Diese Behandlung wiederholt man bis schliesslich kein Chlornatrium mehr austritt. Man hat darauf zu achten, dass die Temperatur von 150° nicht wesentlich überschritten wird. Bei höherer Temperatur entsteht, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, eine schmutzig gelbe Substanz, das sogen. gelbe Ultramarin; ebenso geht das rothe Ultramarin fast momentan in Gelb über, wenn man ersteres bei Luftzutritt nur wenig über den Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt. Dieses Ultramaringelb ist als letzte Stufe der Einwirkung der Salzsäure und der Luft auf Ultramarinblau der kieselreichen Stufe aufzufassen. SILBER hat Ultramaringelb und -roth analysirt und gefunden, dass der beim Uebergang von kieselreichem Ultramarinblau nach Gelb statthabende Austritt von Natrium genau der Hälfte des im Ausgangsblau enthaltenen Natriums entspricht. Schon früher hatte GRÜNZWEIG (vergl. die oben besprochene Arbeit von R. HOFFMANN) gefunden, dass Ultramaringelb im Wasserstoffstrome oder in anderen reducirenden Gasen, z. B. Leuchtgas, bis zum Glühen erhitzt, wieder in intensiv blaugefärbtes Ultramarin übergeht und zwar unter Wasseraustritt. Bei der Analyse nach der Jodmethode fand GRÜNZWEIG in diesem Blau dasselbe Verhältniss von *a*- und *b*- Schwefel wie in den meisten blauen Ultramarinen, *c*-, *d*- und ε-Schwefel war verschwunden; der Gehalt an Natrium war sehr viel kleiner als in gewöhnlichem blauen Ultramarin. Die für das vollkommene Roth erhaltenen Zahlen stimmen gut mit den für eine Formel $Na_3Al_4Si_6S_3O_{22}$ berechneten überein. Der Uebergang von Blau nach Roth würde sich demgemäss durch die Formel:



$$\underset{\text{Blau}}{Na_6Al_4Si_6S_4O_{20}} + O_2 = \underset{\text{Roth}}{Na_3Al_4Si_6S_3O_{22}} + 3Na + S$$

erklären lassen.

Nach WUNDER (46) äussert sich der Unterschied zwischen Blau, Roth und Violett im Verhalten gegenüber Salzsäure und Salpetersäure. Ultramarinblau

wird von Salzsäure bei 128—132° vollständig zu einer schmierigen Masse zersetzt, Ultramarinviolett wird bei dieser Temperatur in lebhaftes Roth übergeführt. Aus Ultramarinblau kann durch Salpetersäure kein Violett erzeugt werden, dagegen bei 135—145° aus Violett ein Roth; endlich ergiebt die Analyse des Ultramarinroth, dass in diesem ungefähr 2Na ausgetreten und durch Wasserstoff ersetzt sind. Das Violett kann sonach nicht etwa als eine Mischung aus Blau und Roth, welche allerdings auch violett erscheinen würde, angesehen werden sondern ist vielleicht ein Natriumsalz, dessen Säure das Ultramarinroth ist.

Selen- und Tellurultramarine, in welchen Selen und Tellur an Stelle von Schwefel enthalten sind, sind ebenfalls gewonnen worden. Selenultramarin wurde zuerst von LEYKAUF (47) dargestellt und später von GUIMET (48), PLIQUE (49) und MOREL (50) näher untersucht. Das Selenultramarin wird braun und purpurroth, das Tellurultramarin gelb und grün erhalten.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass ein sicheres Urtheil über die Constitution des Ultramarins bis heute noch nicht erreicht ist*).

Nachstehend sind einige Analysen von Ultramarinen verschiedener Zusammensetzung mitgetheilt:

	Weisses Ultramarin				Grünes Ultramarin	Blaues kieselarmes Ultramarin
	berechnet	gefunden HOFFMANN	gefunden RITTER	gefunden RICKMANN	gefunden PHILIPP	gefunden PHILIPP
Na	21·3	21·5	19·0	20·9	17·02	15·66
Al	16·0	16·6	16·6	16·2	15·81	15·39
Si	16·3	17·0	18·2	16·6	17·51	16·87
S	4·9	6·4	6·1	5·7	7·91	5·69
O	39·6	38·4	39·7	40·6		
H						

Blaues kieselreiches Ultramarin WUNDER			Violettes Ultramarin WUNDER			Ultramarinroth WUNDER			Lichtblau WUNDER			Silberultramarin HEUMANN	
für	ber.	gef.	für	ber.	gef.	für	ber.	gef.	für	ber.	gef.	für	gef.
Na_6	15·7	14·2	Na_5	12·4	11·7	Na_3	7·9	8·1	Na_5	12·4	11·9	Ag	47·97
Al_4	12·3	13·4	Al_4	11·7	13·1	Al_4	12·3	13·3	Al_4	11·7	13·1	Na	1·07
Si_6	19·1	19·2	Si_6	18·2	19·4	Si_6	19·1	19·3	Si_6	18·2	19·7	Al	9·1
S_4	14·6	15·3	S_4	13·9	13·3	S_4	14·6	15·2	S_4	13·9	12·7	Si	10·09
O_{21}	38·2	37·9	O_{25}	43·4	42·1	O_{25}	45·6	43·4	O_{25}	43·3	42·0	S	4·75
			H_3	0·32	0·38	H_5	0·57	0·72	H_5	0·54	0·62	H_2O	0·61
												Thonrückstand	0·81

Technische Darstellung des künstlichen Ultramarins.

Je nach der Form, in welcher das Natron dem Satze zugegeben wird, unterscheidet man bei der Ultramarinbereitung das Sulfat-, das Soda und das combinirte Sulfat-Soda-Verfahren. Als Rohmaterialien werden verwendet:

*) Von Arbeiten, welche auf Ultramarin Bezug haben, die in dieser Abhandlung über nicht besonders besprochen werden können, seien noch angeführt diejenigen von HABICH (51), LEYKAUF (52), BÖCKMANN (53), GENTELE (54), FÜRSTENAU (55), STEIN (56), UNGER (57), MORGAN (58), BÜCHNER (59), LÜSSY (60), WARNECKE (61), SCHÜTZENBERGER (62), SUGUIRA (63), LEHMANN (64), MOREL (65), DE FORCRAND (66), SILBER (67), EBELL (68), JWABUCHI (69), BOUILLET (70), SZILASI (71).

Sulfat. Es ist ein gutes, reines, nicht über 3 % Chlornatrium enthaltendes Produkt erforderlich, von möglichst gleichmässigem und feinem Korn. Für grünes Ultramarin kann auch das saure Salz Verwendung finden, doch ist dann der Verbrauch an Glühtiegeln stärker.

Soda findet sowohl als Leblanc-, wie als Solvay-Soda Verwendung und zwar mit einem Gehalt von 88—99 %. Am besten verarbeitet sich Leblancsoda mit einem Gehalt von 92—96 %, mit einigen Procenten Glaubersalz und geringem Gehalt an Aetznatron und Schwefelnatrium. Der Chlorgehalt soll möglichst niedrig sein. Für die Qualität des Endproduktes ist es nicht einerlei, ob man die Soda durch einfaches Zusammenmahlen mit Glaubersalz im Na_2CO_3-Gehalt heruntersetzt oder indem man das gelöste Glaubersalz zur Sodalauge zugiebt und eindampft. Letzteres Verfahren ist zur Erzielung rein blauer Nuancen vorzuziehen. Im Allgemeinen liefert Ammoniaksoda röthlichere Nuancen als Leblancsoda.

Die Verwendbarkeit eines Thones hängt wesentlich ab von den Anforderungen, welche an das zu erzielende Ultramarin gestellt werden. Kommt es nicht auf Reinheit der Nuance an, so kann der Eisengehalt des Thones auch höher sein, dagegen soll bedeutenderer Kalkgehalt immer vermieden werden. In den deutschen Ultramarinfabriken werden ausschliesslich böhmische Kaoline des Podersamer Beckens, bayrische Kaoline von Amberg, Kaoline des Pilsener und Carlsbader Beckens, geschlämmter Kaolin von Grünstadt i. d. Pfalz und englische China-clays verwendet. Die Thone werden je nach ihrem Gehalt an Kieselsäure und Thonerde, für sich allein oder in Combination, lufttrocken mehr oder weniger stark geglüht, je nachdem es für Farbton und Eigenschaften des zu erzielenden Ultramarins nothwendig ist. Vielfach ist der Gehalt der Thone an Kieselsäure zu gering, namentlich, wenn es sich um Darstellung rothstichicher Ultramarine handelt. Es wird dann Kieselsäure in Form von feingemahlenem Quarz oder auch Sand oder Kieselguhr zugemischt. In den letzten Jahren wird mit Vortheil auch der geglühte Rückstand, welcher bei der Darstellung der schwefelsauren Thonerde abfällt, verwendet, doch ist dabei darauf Bedacht zu nehmen, dass derselbe stets Thonerde enthält.

Beim Schwefel, gleichgültig welcher Provenienz, ist lediglich auf möglichste Reinheit und Abwesenheit von Arsen zu sehen.

Als Reductionsmittel dienen Holzkohlenpulver, Braunkohlenpech oder die bei der Terpentinölbereitung zurückbleibenden Harze. Die beiden ersten werden hauptsächlich bei der Sulfat-, die letzteren bei der Soda-Ultramarinbereitung benutzt.

Die Vorbereitung der Rohmaterialien ist bei allen drei Verfahren die gleiche. Man mahlt die einzelnen Bestandtheile und insbesondere die Thone möglichst fein und sorgt für innigste Mischung. Es geschieht dies auf Trockenmahlgängen, Schleuder- und Kugelmühlen verschiedenster Construction. Insbesondere empfiehlt es sich, Thon und Soda gut zu mischen, ehe man die anderen Bestandtheile zugiebt. Es geht schon aus dem, was über die Zusammensetzung des Ultramarins gesagt worden ist, zur Genüge hervor, dass die Menge der Einzelbestandtheile des Satzes innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken kann, ohne dass die Bildung des Ultramarins als solche beeinträchtigt wird. Wohl aber erleiden sowohl die Farbe wie auch noch andere Eigenschaften des gebildeten Ultramarins hierdurch oft sehr wesentliche Aenderungen. Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass mit wachsendem Kieselsäuregehalt die

Beständigkeit gegenüber Alaunlösung, mit wachsendem Schwefelgehalt die Farbmasse im Ultramarin sich steigert. Je grösser der Kieselsäuregehalt, desto röther die Nuance, letztere kann aber durch den Wassergehalt der angewandten Thone beeinflusst werden und ebenso wirkt dieser auf die Farbmasse im Ultramarin. Während Thone mit geringem Wassergehalt vortheilhaft auf die Farbmasse wirken, geben wasserhaltige Thone zur Bildung hellerer Ultramine mit reinem, blauem Farbton und weniger Farbmasse Veranlassung. Bei grünen Sultatultramarinen bedingt relativ hoher Kieselsäuregehalt ein bläuliches Grün, hoher Thonerde- und starker Wassergehalt dagegen gelbliches Grün. Ein geringer Sulfatgehalt von nur wenigen Procenten begünstigt die Bildung der Farbmasse im Ultramarin, ein grösserer Gehalt bewirkt Zurückgehen der Farbmasse und Entstehung eines rein blauen Tones, bis dieser schliesslich in Grün übergeht.

Es sind in der Literatur vielfach Mischungsverhältnisse für brauchbare Sätze zur Ultramarinbereitung mitgetheilt worden, aber es ist nach dem Gesagten einleuchtend, dass man nicht für sämmtliche möglichen Fälle die Bestandtheile des Satzes zahlenmässig festlegen kann. Wohl aber kann man allgemeine Regeln aufstellen, die bei der Combination von Ultramarinsätzen zu berücksichtigen sind. So sollen bei guten alaunbeständigen und farbekräftigen Ultramarinen sowie zu allen besseren Sodablaus auf 100 Thle. Thon und zugesetzter Kieselsäure wenigstens 70 Thle. 95 proc. Soda, 80 Thle. Schwefel und 14 Thle. Harz genommen werden. Für reine Sulfatultramarine rechnet man auf 100 Thle. Thon 105 bis 130 Thle. Glaubersalz und 25—30 Thle. Kohle oder Pech. Für combinirtes Sulfat-Sodaultramarin nimmt man den eben mitgetheilten Sulfatsatz und dazu einen Sodasatz aus 100 Thln. Thon, 100 Thln. Soda, 60 Thln. Schwefel und 10—12 Thln. Kohle oder Pech; vom Sodasatze wird umsomehr angewendet, je dunkler die Farbe des Ultramarins ausfallen soll.

Um die Bestandtheile eines Ultramarinsatzes zu gegenseitiger Reaction zu bringen, ist es nothwendig, den Satz zu glühen. Diese Procedur wird als **Brennen** des Ultramarins und der fertig gebrannte Satz als **Rohbrand** bezeichnet. Dabei muss verhütet werden, dass die Masse zum Sintern oder gar Schmelzen kommt, in welchem Falle die Ultramarinbildung nicht vor sich gehen würde. F. Fischer, welcher die aus Tiegel- und Muffelöfen abziehenden Gase untersuchte (73), giebt die zur Ultramarinbildung nöthige Temperatur auf etwa 700° an. Das Brennen des Ultramarins wird entweder in Tiegel-, Muffel- oder Retortenöfen vorgenommen. Wie der Name sagt, wird bei den Tiegelöfen der Satz in eine grössere Anzahl von Tiegeln oder Kästen vertheilt, welche in einem Feuergewölbe stehen und von allen Seiten vom Feuer umspült werden. Beim Brennen im Muffelofen wird der Satz in etwa 40 Centim. hoher Schicht auf die Sohle des Ofens gebracht und mit Chamotteplatten gedeckt, um ihn gegen die Einwirkung der darüberstreichenden Feuergase zu schützen. Die Feuerung ist vor oder unter der Sohle des Ofens angeordnet. Neuerdings nimmt man das Brennen des Ultramarins auch wohl in sogenannten Retortenöfen vor, in welchen geschlossene Retorten aus Chamotte, die rings vom Feuer umspült sind, liegen. Ein Ofen dieser Art ist der von Curtius (72) angegebene, welcher auch gleichzeitig mit Vorrichtung zur Gewinnung des beim Brennen abdestillirenden Schwefels und der entweichenden schwefligen Säure versehen ist. Die eisernen, mit feuerfestem Material bekleideten Retorten sind an einem Ende in die Ofenwandung eingemauert und liegen im Uebrigen auf Brücken von feuerfesten Steinen; am hinteren Ende der Retorten ist je ein verschliessbares Rohr ange-

bracht, durch welches das Innere der Retorte mit der Luft in Verbindung gesetzt werden kann. Kurze, verschliessbare Rohre am Boden der Retorte vermitteln die Kommunikation des Retorteninneren mit den unter dem Ofen liegenden Kühl- und Sammelräumen, welche ihrerseits wieder durch Rohrleitungen mit den zur Absorption der gasförmigen Produkte dienenden Gefässen in Verbindung stehen. Eine senkrecht zu den Wandungen in der Retorte aufgestellte poröse Platte verhindert, dass die in den hinteren Theil der Retorte eingebrachte Beschickung während des Schürens locker wird und auseinander fällt. Um eine gleichmässige Heizung der Retorten zu erreichen, werden die unter denselben entlang streichenden Feuergase an zwei gegenüberliegenden Stellen durch die Feuerzüge zum Schornstein geleitet, Nach Einführung der Beschickung und Vorsetzen der porösen Platte wird der Verschlussdeckel am Kopfe der Retorte luftdicht aufgesetzt, das zum Sammelraum führende Rohr geschlossen und geheizt. Die flüchtigen Produkte entweichen durch die poröse Platte und gelangen in den Kühlraum, wo sich der abdestillirte Schwefel verdichtet, während die schweflige Säure nach den Absorptionsgefässen gelangt oder wohl auch nach der Bleikammer geleitet wird. Ist der Brennprocess beendet, so kann durch Oeffnen der Thüre am Retortenkopfe und des Rohres am hinteren Ende der Retorte Luft eingelassen und die Ueberführung von grünem Ultramarin in blaues bewerkstelligt werden, oder man krückt den grünen Rohbrand wohl auch in den Sammelraum unter dem Ofen und bewirkt dort die Umwandlung in Blau.

Das Brennen in Tiegeln eignet sich sowohl für Glaubersalz- als auch für Soda- und gemischte Ultramarine. Das Brennen der Sätze mit Glaubersalz geschieht ausschliesslich in Tiegeln; diese sind in verschiedenen Grössen gebräuchlich, von 20 Centim. Höhe und 10 Centim. Umfang bis 50 Centim. Höhe und 30 Centim. Umfang. Sie sind aus Chamotte hergestellt, mit Deckel versehen und werden mit Lehm gut verstrichen. Der Vortheil der Tiegelbrände besteht in der grösseren Heizfläche, welche es ermöglicht, rasch die gewünschte Temperatur der Rothglut zu erreichen und eine ganz gleichmässige Erhitzung aller Tiegel zu erzielen. Ein weiterer Vortheil liegt darin, dass man es durch den verschiedenen Grad der Porosität der Tiegel leichter in der Hand hat, die Sauerstoffzufuhr in die Farbmasse bei der Abkühlung zu regeln. Die Dauer eines Brandes im Tiegelofen dauert ca. 30 Stunden, richtet sich aber natürlich nach der Grösse der Tiegel.

Zum Brennen in Muffelöfen eignen sich besonders Ultramarinsätze mit geringerem Kieselsäuregehalt, da das Brennprodukt eine feste, fast gesinterte Masse vorstellt. Indessen lassen sich in diesen Oefen bei gehöriger Vorsicht auch kieselreiche Sätze verarbeiten. Die Brenndauer in diesen Oefen beträgt 3 Tage. Nach Beendigung des Brandes werden die Oefen durch Schliessen der Schornsteinschieber und Vermauerung der Schüröffnungen dicht geschlossen und langsamer Abkühlung überlassen. Bei Herstellung von Sulfatgrün und gewisser Sorten Sulfatblau schliesst man wohl auch bloss die Schornsteinschieber, weil hier schnellere Abkühlung erfordert wird.

Wie bereits früher hervorgehoben, wird zu Beginn des Brandes zunächst der Thon aufgeschlossen, bei steigender Temperatur entstehen Sulfid und Polysulfide und es vollzieht sich die Bildung des weissen Ultramarins, aus welchem in Folge der Einwirkung von schwefliger Säure grünes bezw. blaues Ultramarin sich bildet. Ist nach der Bildung des Weiss in der Mischung keine genügende Quelle für schweflige Säure vorhanden, wie dies in reinen Sulfat-, aber auch bei

manchen gemischten Ultramarinen der Fall ist, oder hatten zu dichte Tiegel Verwendung gefunden oder war der Brand schlecht geleitet worden, sodass genügende Zuführung von Sauerstoff in das Innere der Tiegel nicht stattfand, so entsteht grünes Ultramarin, andernfalls findet sofort die Blaubildung statt. Je nachdem diese Blaubildung in einer Operation vor sich geht oder hierzu ein zweites Brennen, das sogen. Rösten, erforderlich ist, unterscheiden sich principiell die Sulfat- und Sodaultramarine. Bei den Sulfatultramarinen wird die Erzeugung des Blau aus dem Grün dadurch vorgenommen, dass man nach dem ersten Brande die Masse zerkleinert, sie nochmals zu beginnender Rothglut erhitzt und mit Schwefel unter Luftzufuhr röstet.

Da bei einem Brande niemals ein durch die ganze Masse völlig gleichmässiges Produkt zu erreichen ist, so findet zumeist ein Auslesen des Rohbrandes in mehrere Sorten in den Fabriken statt, welche getrennt von einander zur Aufarbeitung gelangen.

Zur Entfernung der im Rohbrand enthaltenen löslichen Salze und Beseitigung des Schmutzes wird der Rohbrand ausgewaschen und gemahlen. Je nachdem man Sulfat- oder Sodaultramarin in den Händen hat, wird auch hierbei verschieden verfahren. Diese letzteren enthalten vorwiegend nur Glaubersalz, und wenn sie mit Harz hergestellt sind, nur wenig Schmutz. Die grünen Sulfatultramarine enthalten neben Glaubersalz meist auch noch Schwefelnatrium. Bei den Sodaultramarinen ist es rathsam, das Waschen vor dem Mahlen vorzunehmen und zwar in einfachen Filterkästen unter Benutzung von Dampf.

Bei den grünen und blauen Sulfatultramarinen wird am besten der Rohbrand direkt auf sogen. Nassmühlen fein gemahlen und dann durch wiederholtes Aufschlämmen und Wiederabsitzenlassen gereinigt. Hierauf wird das Feinmahlen des Ultramarins vorgenommen, und zwar geschieht dies ausschliesslich auf Nassmühlen mit Wasser; durch diese letztere Operation wird recht eigentlich die Farbe des Ultramarins zur Entwicklung gebracht. Da indessen auch das feinst gemahlene Ultramarin immer noch verschiedene Korngrösse besitzt und das gröbste Korn auch die dunkelste Nuance besitzt, so lässt man das von der Nassmühle kommende Produkt behufs Separation einen Schlemmprocess durchmachen. Das dunkle, schwere Korn setzt sich zuerst und diesem folgen Sätze immer feinerer Körnung und damit auch hellerer Nuance. Die feinsten Ultramarintheilchen bleiben am längsten suspendirt und setzen sich oft erst nach Wochen ab. Man kann die Abscheidung dieser Partikelchen aber beschleunigen durch Zugabe ganz geringer Mengen Erdalkali- oder Alkalisalze. Man erhält sie dann in Form einer breiigen Masse, während die gröberen Produkte der Schlämmung sich so fest und hart in den Gefässen absetzen, dass sie mit dem Meissel ausgebrochen werden müssen. Die feinsten Produkte des Schlämmprocesses werden nach dem Fällen ausgepresst oder direkt mittels Dampf getrocknet. Sie stellen in der Regel die farbkräftigsten und hellsten Ultramarine dar. Das eben beschriebene Verhalten der feinsten Ultramarinpartikel lässt es auch nothwendig erscheinen, das Auswaschen des Ultramarins mit möglichst reinem und von Salzen freiem Wasser vorzunehmen, sowie das Ultramarinblau in möglichst grobem Korn in den Filterkästen auszulaugen.

Nachdem die verschiedenen Schlämmprodukte durch Dampf getrocknet sind, müssen dieselben, um verkaufsfähige Ultramarine zu liefern, noch gesiebt werden. Es geschieht dies am zweckmassigsten in sogen. Centrifugalsichtmaschinen, die je

nach Beschaffenheit des zu siebenden Ultramarins mit grobem Messinggewebe oder feinster Seidengaze überspannt sind.

Bezüglich bestimmter Vorschriften für die Herstellung verschiedener grüner, blauer, violetter Ultramarine, Gewinnung von Lichtblau durch Reduction von Violett im Wasserstoffstrome, Rückgewinnung des im Ultramarinblau enthaltenen freien Sulfates, endlich technischer Details über Waschen, Reiben, Schlämmen und Trocknen des Ultramarins sei auf die mehrfach citirte Arbeit von WUNDER verwiesen.

Von historischem Interesse ist die durch HEINTZE erfolgte Publikation des bis dahin unbekannten Meissener Verfahrens (77).

Eigenschaften und Verwendung des Ultramarins.

Das Ultramarin ist ein lasurblaues Pulver, welches an Wasser nur geringe Mengen löslicher Salze abgeben darf. Es wird von alkalischen Flüssigkeiten nicht angegriffen, wohl aber von Säuren und sauer reagirenden Salzen, wie z. B. Alaunlösung. Die Bezeichnung säurebeständiges Ultramarin bedeutet nichts weiter als eine gewisse Widerstandsfähigkeit des Produktes gegen Alaunlösung, die, wie bereits hervorgehoben, besonders den kieselreichen Ultramarinen eigen ist. Besonderes Interesse verdient das zuerst von WUNDER (74) untersuchte spectroskopische Verhalten der Ultramarine. Nach ihm hat das blaue Ultramarin seine Farbe daher, dass es den orangefarbenen, gelben und theilweise auch den rothen Theil des Sonnenlichtes absorbirt, thonerdereiches stärker als kieselsäurereiches. Thonerdereiches Blau hat zuweilen leuchtendes Roth im Anfang des Spectrums stark entwickelt. Violettes Ultramarin absorbirt den grünen Theil des Spectrums, behält aber den rothen und orangefarbenen Theil, der vom Blau am stärksten absorbirt wird. Merkwürdigerweise absorbirt das violette Ultramarin auch den dunkelsten Theil des Violetts im Spectrum. Kieselreiches Ultramarin hat aber dasselbe Spectrum wie thonerdereiches. Grünes Ultramarin absorbirt die violetten Strahlen vollständig und einen Theil der rothen. Da es aber auch das Orange und Gelb theilweise absorbirt und nur das äusserste Roth behält, so ist es erklärlich, warum es einen bläulichen, nicht sehr lebhalten Farbton hat. Es verdient hervorgehoben zu werden, dass nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch die Art des Brennens einen Einfluss auf das Spectrum der Ultramarine äussert.

Das Ultramarin wird in der Oel- und Wasserglasmalerei (Stereochromie), zum Malen und Tünchen auf Kalkgrund, im Tapetendruck und der Buntpapierfabrikation, dem Zeugdruck, in der Buchdruckerei und Lithographie benutzt. Sehr viel Ultramarin findet zum Blauen Verwendung, d. h. um an sich gelblichweissen Stoffen eine rein weisse Farbe zu verleihen. So blaut man Kalk- und Barytweiss, Papiermasse, Stearin und Paraffin, Zucker, sowie Wäscheartikel, die ganz weiss erscheinen sollen. Zu letzterem Zweck finden besonders die sogen. Blaukugeln Verwendung, welche man aus einer Mischung von Stärkekleister oder einem anderen Klebmittel und Ultramarin formt. Dieselben enthalten jedoch, auf Verlangen der Händler, oft bis zu 80% Gyps oder ähnliche Substanzen beigemischt. Uebrigens ist dem Ultramarin neuerdings in den blauen Theerfarben ein gefährlicher Concurrent erwachsen.

Analyse und technische Untersuchung des Ultramarins.

Die Analyse des Ultramarins erstreckt sich im Betriebe der Ultramarinfabriken lediglich auf Bestimmung des Schwefels (eventuell in seinen verschiedenen Bindungsformen), der freien und gebundenen Kieselsäure, der Thonerde und des Natrons.

Zunächst wird die Ultramarinprobe durch ein feines Sieb getrieben, gut ausgewaschen und wieder getrocknet. Zur Bestimmung des Gesammtschwefels (g) der Kieselsäure und des Thonrückstandes wägt man 1 Grm. der Probe ab, rührt sorgfältig mit Wasser an, versetzt mit Brom, dann mit überschüssiger Salpetersäure und verdampft zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit Wasser auf, macht salzsauer und dampft abermals zur Trockne ab, um den Rest der Salpetersäure zu vertreiben und die Kieselsäure unlöslich zu machen. Man nimmt den Rückstand mit Salzsäure auf, lässt einige Stunden stehen, filtrirt Kieselsäure und Thonrückstand ab und fällt im Filtrat die Schwefelsäure. Sollte das Ultramarin stark eisenhaltig sein, so kann im Filtrat vom schwefelsauren Baryt das Eisen titrimetrisch mit Chamäleonlösung bestimmt werden.

2—7 Grm. Ultramarin, je nach seinem Schwefelgehalt, werden (nach HOFFMANN) in ungefähr 30 Cbcm. Wasser vertheilt, mit Jod, in Jodalkalium gelöst, im Ueberschuss versetzt und mit Salzsäure der $a + b$-Schwefel gefällt, welchem aber noch der Thonrückstand beigemengt ist. Man filtrirt ab, wäscht aus, befeuchtet den Rückstand mit Natronlauge, trocknet, oxydirt mit Kaliumchlorat und bestimmt den Schwefel als schwefelsauren Baryt. Auf diese Weise erhält man den $a + b$-Schwefel. Im Filtrat von dem gefällten $a + b$-Schwefel fällt auf Zusatz von Chlorbarium ohne Erwärmung die aus schwefliger Säure stammende zusammen mit der im Ultramarin vorhandenen Schwefelsäure aus und liefert den $c + e$-Schwefel, resp. nach Abzug der schon bekannten Zahl für c den e-Schwefel. Im Filtrat ist die Tetrathionsäure vorhanden; um dieselbe in schwefelsauren Baryt über zuführen, wird das Jod grösstentheils weggekocht und nun mit Chlor oxydirt Der jetzt sich ausscheidende schwefelsaure Baryt liefert den d-Schwefel. Zu Bestimmung des a-Schwefels werden 0·5—2 Grm. Ultramarin mit ausgekochtem Wasser in eine Literflasche gebracht, überschüssige titrirte Jodlösung zugegeben, salzsauer gemacht und zum Liter aufgefüllt. Nach 15 Minuten ist die Zersetzung beendet und man titrirt jetzt in einem aliquoten Theil der Flüssigkeit das Jod zurück. Auf diese Weise ergiebt sich der $a + d + e$-Schwefel als Ganzes. Man rechnet sich den Jodverbrauch für den d- und e-Schwefel aus, zieht vom Gesammtjodverbrauch ab und kann aus der Differenz den a-Schwefel bestimmen. Da die Summe von $a + b$-Schwefel bereits bestimmt ist, so wird dadurch auch die Menge des b-Schwefels bekannt. Zur Controle hat man sich jetzt nur noch zu überzeugen, ob der Gesammtschwefel g gleich ist der Summe von a-, b-, c-, d- und e-Schwefel.

Zwecks Bestimmung der Thonerde und des Natrons wird 1 Grm. Ultramarin mit Wasser verrührt und mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Dann wird erhitzt, bis sich die Flüssigkeit klärt. Man filtrirt, wobei Schwefel, Thonrückstand und etwas Kieselsäure zurückbleiben, glüht diesen Rückstand und wägt. Das Filtrat wird mehrmals mit Salzsäure eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen, mit Wasser verdünnt und filtrirt. Es hinterbleibt Kieselsäure, deren Gewicht zu dem des bei der ersten Filtration erhaltenen Niederschlages addirt die Menge der Gesammtkieselsäure und des Thonrückstandes giebt.

Das letzt erhaltene Filtrat wird zur Trockne verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit Ammoniak die Thonerde gefällt. Das Filtrat hiervon verdampft man mit Schwefelsäure zur Trockne und bestimmt das Natron als Sulfat.

Zur Prüfung des Ultramarins auf Färbekraft mischt man 0·1 Grm. Ultramarin mit 1 Grm. feinst gesiebtem Kaolin oder einem anderen weissen Pulver in der

Reibschale ohne zu drücken, streicht die Mischung mit einem Hornspatel auf Papier und vergleicht mit den Proben eines Standmischmusters. Letzteres stellt man sich dadurch her, dass man 10 Grm. Weiss mit 1 Grm. Ultramarin mischt und diese Probe als 50% bezeichnet, nun macht man sich eine Scala aufwärts mit je 0·5 Grm. Weiss weniger und eine abwärts mit je 0·5 Grm. Weiss mehr. Diese Muster werden mit 51, 52, 53 u. s. w. Procent bezw. 49, 48, 47 u. s. w. Procent bezeichnet. Man giebt dann nach diesen Mustern die Färbekraft in Procenten an.

Auf Feinheit wird ein Ultramarin untersucht, indem man eine kleine Probe durch ein Sieb mit Seidengaze Nr. 17 mit dem Finger drückt. Gröbere Partikel fühlt man leicht heraus. Oder man schüttelt 1 Grm. Ultramarin in einer Flasche mit 200 Cbcm. Wasser stark durch. Je feiner das Blau ist, desto länger bleibt das Wasser gefärbt. Diese Probe lässt sich auch anwenden, um zu sehen, ob sich ein Ultramarin völlig in Wasser vertheilen lässt; Ultramarine, die hierbei zusammengeballt bleiben, sind für manche technische Zwecke nicht brauchbar; wurden mit einem ungeeigneten Fällungsmittel niedergeschlagen oder enthielten beim Trocknen noch zu viel Glaubersalz. Eine qualitative Probe auf freien Schwefel stellt man dadurch an, dass man eine Ultramarinprobe in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, wobei sich an den kalten Theilen der Wand nur geringer Schwefelbeschlag zeigen darf. Ultramarine, die im Kupferdruck Verwendung finden sollen, dürfen auf einer blanken Kupferplatte, mit Wasser angerührt, nach dem Eintrocknen keinen oder nur schwachen Anlauf hervorrufen.

Zur Feststellung der Alaunfestigkeit der Ultramarine bereitet man sich eine filtrirte Lösung von 100 Grm. schwefelsaurer Thonerde in einem Liter Wasser. Man verwendet zur Untersuchung je 0·5 Grm. der Ultramarinproben, übergiesst mit 30 Cbcm. Thonerdesulfatlösung und lässt 3—4 Stunden einwirken; dann filtrirt man die Proben ab, wäscht sie aus, trocknet und vergleicht die Proben nebeneinander durch Aufstreichen.

Für die Verwendbarkeit eines Ultramarins im Kattundruck ist es von Wichtigkeit zu wissen, wie sich das Ultramarin gegenüber dem Verdickungsmittel, meistens Eiweiss, verhält, da das Ultramarin, je nach seiner Zusammensetzung, die Zersetzung des Eiweisses mehr oder minder begünstigt. Man bringt in einem Reagirglase 2 Grm. Ultramarin, 2 Grm. Eiweiss und 10 Cbcm. warmes Wasser zusammen und lässt die Mischung bei 25—30° 24 Stunden stehen. Diejenige Farbe, mit welcher sich das Eiweiss am besten conservirt hat und die am wenigsten Schwefelwasserstoff entwickelt, ist für den gedachten Zweck die brauchbarste.

Ultramarine, welche bei der Lackfabrikation Benutzung finden sollen, verreibt man in der Menge von 1 Grm. mit Leinölfirniss auf einer Glasplatte, lässt trocknen und betrachtet die Proben im durchfallenden Lichte. Es lassen sich dann leicht brauchbare Sorten von feuriger Farbe von den matten unterscheiden (75).

Die zu so hoher Blüthe gelangte deutsche Ultramarinindustrie ging zu Ende des verflossenen Jahrzehnts in Folge Ueberproduction und maassloser Concurrenz einer bedenklichen Zukunft entgegen. Um dem zu begegnen, vereinigten sich im Jahre 1890 die Fabriken von Zeltner in Nürnberg und Leverkus in Leverkusen bei Köln zu einer Actiengesellschaft, der noch im selben Jahre die meisten anderen deutschen Ultramarinwerke beitraten. Die Fabriken, welche der Vereinigung sich nicht anschlossen, wurden zur Einstellung des Betriebes veranlasst.

Die Production der vereinigten deutschen Ultramarinfabriken repräsentirt einen jährlichen Werth von 4—5 Millionen Mark. Ein grosser Theil der erzeugten Produkte gelangt zum Export (76). C. ENGLER und H. KAST.

Uran.*) Geschichtliches. KLAPROTH (1) fand im Jahre 1789, dass die Pechblende von Johann-Georgenstadt und Joachimsthal im Erzgebirge, ein Mineral, welches bis dahin für ein Zinkerz, auch für ein Eisenerz (WERNER) angesprochen war, ein neues Metall enthalte. Er nannte es Uranium nach dem zu jener Zeit von HERSCHEL entdeckten Planeten Uranus. RICHTER, BUCHHOLZ, LECANU, BRANDE, BERZELIUS, ARFVEDSON u. a. beschäftigten sich in der Folgezeit mit dem angeblich neuen Metall. RICHTER erhielt durch Glühen eines Gemisches von Uranoxyd mit Blut in heftigem Schmiedefeuer einen nicht geschmolzenen, stahlgrauen, spröden Regulus, dessen Volumgewicht etwa 9 war. Derselbe löste sich sehr schwer in Salzsäure, besser in Salpetersäure. ARFVEDSON (2) zeigte i. J. 1823, dass das grüne Uranoxyd, welches man als die niedrigste Oxydationsstufe des Metalls ansah, durch Wasserstoff zu einem braunen Pulver reducirt wurde, welches an der Luft ins Glühen gerieth und dabei wieder zu dem grünen Oxyd verbrannte. Er hielt diesen Körper für das Metall und bestimmte dessen Atomgewicht zu 434 (O=16).

Diese Ansicht wurde allgemein angenommen, obgleich das von den Eigenschaften ähnlicher Metalle abweichende Verhalten des Körpers, die braunrothe Farbe des Krystallpulvers, welches zerrieben ein dunkelrothes Pulver gab, das aussergewöhnlich hohe Atomgewicht, die exceptionelle specifische Wärme, welche dem Atomgewicht nicht entsprach, manche Erörterungen veranlasste.

Im J. 1840 entdeckte PÉLIGOT (3) ein wasserfreies Uranchlorid, dessen Zusammensetzung dem bis dahin angenommenen Atomgewichte widersprach, da 100 Thle. des Chlorids bei der Analyse 108 bis 115 Theile der Bestandtheile ergaben. Er fand ferner, dass bei der Darstellung des Chlorids durch Glühen des mit Kohle gemischten vermeintlichen Metalls im Chlorgasstrome Kohlenoxyd und Kohlensäure entwickelt wurde, ein Beweis, dass jener Körper sauerstoffhaltig war. Durch Erhitzen des Chlorürs mit Kalium erhielt er dann das wirkliche Uranmetall, welches von dem bisher dafür gehaltenen Körper sehr verschieden war.

---

*) 1) KLAPROTH, Beschäft. d. Gesellsch. naturforsch. Freunde in Berlin, Bd. 1, 1789; CRELL's Ann. 1789; 2, pag. 387. 2) ARFVEDSON, POGG. Ann. 1, pag. 245. 3) PÉLIGOT, Ann. chim. phys. (3) 5, pag. 5; Ann. 41, pag. 141. 4) BLOMSTRAND, Natürliche Uranate, Journ. pr. Chem. (2) 29, pag. 216. 5) PÉLIGOT, Compt. rend. 42, pag. 73; 67, pag. 507; Ann. chim. phys. (4) 17, pag. 369; Ann. 97, pag. 256. 6) EBELMEN, Ann. chim. phys. (3) 7, pag. 498; Ann. 43, pag. 286. 7) ANTHON, DINGL. pol. Journ. 156, pag. 207. 8) KESSLER, Compt. rend. 45, pag. 1530. 9) WÖHLER, Prakt. Uebungen in der chem. Analyse, Göttingen 1853, pag. 142; POGG. Ann. 64, pag. 94. 10) WERTHEIM, Ann. chim. phys. (3) 11, pag. 49; Journ. pr. Chem. 29, pag. 209. 11) ZIMMERMANN, Ann. 216, pag. 1; Ber. 14, pag. 1934; 15, pag. 847. 12) THALÉN, Ann. chim. phys. (4) 18, pag. 385. 13) EBELMEN, Ann. chim. phys. (3) 5, pag. 191. 14) WERTHEIM, Journ. pr. Chem. 29, pag. 207. 15) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 318; 56, pag. 125. 16) PÉLIGOT, Ann. chim. phys. (3) 20, pag. 329; Compt. rend. 22, pag. 487. 17) ZIMMERMANN, Ann. 232, pag. 273. 18) MENDELEJEFF, Ann. Suppl. 8, pag. 178. 19) GUYARD, Bull. soc. chim. (2) 1, pag. 89. 20) WÖHLER, Ann. 41, pag. 345. 21) BUCHHOLZ, GEHL. Ann. 4, pag. 17 u. 134. 22) DITTE, Compt. rend. 91, pag. 117. 23) REGNAULT, Ann. chim. phys. 73, pag. 49 (1839). 24) ISAMBERT, Compt. rend. 80, pag. 1087. 25) BERZELIUS, BERZ. Jahresber. 24, pag. 118. 26) MALAGUTI, Ann. chim. phys. (3) 9, pag. 463; Journ. pr. Chem. 29,

Vorkommen. Das Uran gehört zu den selten vorkommenden Elementen. Hauptsächlich findet es sich in dem als Pechblende bekannten Mineral, welches indessen, da es keinen Schwefel enthält, also nicht zu den Blenden gehört, besser als Uranpecherz oder Uranin bezeichnet wird. Dies Mineral ist im wesentlichen Uranoxyduloxyd, Ur_3O_8, aber im Gemenge mit vielen anderen Erzen, wie Bleiglanz, Schwefelkies, Arsenkies, Fahlerz, Kobalt- und Nickelerze, ferner Wismuth, auch Vanadin (WÖHLER) und Molybdän (PATERNA) enthaltend. BLOMSTRAND (4) sieht die Gruppe der Uranine für im wesentlichen aus Uranobleiorthouranat bestehend an.

Seltenere uranhaltige Mineralien sind der Liebigit, ein unreines Calcium-Urancarbonat, Uranglimmer, Autunit, basische Phosphate des Urans und Calciums, Chaltolith und Torbernit, ein Kupfer-Uranphosphat, Johannit und Uranvitriol, Kupfer-Uransulfate, Uranober, wesentlich Uransäure.

Es giebt noch einige andere sehr seltene uranhaltige Mineralien, Sulfate, Phosphate, Arsenate, Carbonate, Silicate und Uranate. Ferner hat man Uran aufgefunden im Samarskit, Euxenit, Yttrotantalit, Polykras etc.

Darstellung. Zur Darstellung des Urans geht man am besten von dem Uranpecherz aus. Nach dem von PÉLIGOT (5) eingeschlagenen Weg wird das feingepulverte und geschlämmte Mineral mit Salpetersäure behandelt und die Lösung eingedampft. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt und die Lösung von einem rothen, aus Eisenoxyd, Eisenarseniat und Bleisulfat bestehenden Rückstand filtrirt. Nach genügender Concentration der Lösung erhält man beim Abkühlen derselben eine wesentlich aus Uranylnitrat bestehende Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren gereinigt und getrocknet wird. Die prismatischen Krystalle werden mit Aether behandelt. Dabei bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten. Die obere ist eine ätherische Lösung von reinem Uranylnitrat, deren Verdunstungsrückstand in warmem Wasser gelöst wird. Aus der Lösung erhält man sehr schöne, durchsichtige, gelbe Krystalle des Nitrats. Die Mutterlaugen von diesen Operationen werden vereinigt. Sie enthalten noch Uranylnitrat neben den Nitraten von Kupfer, Blei und Eisen. Man fällt aus der Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs Kupfer, Blei und Arsen. Die Lösung wird fast zur Trockene verdampft und der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen, wobei eine eisenhaltige, unlösliche Masse zurückbleibt. Die Lösung giebt beim Eindampfen noch Krystalle von Uranylnitrat. Durch Glühen des Nitrats erhält man Urantrioxyd, UO_3.

Nach dem Verfahren von EBELMEN (6) wird gepulvertes Uranpecherz mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche die Carbonate von Calcium, Magnesium und Mangan entfernt.

---

pag. 231. 27) RIBAN, Compt. rend. 93, pag. 1140. 28) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 59, pag. 1. 29) REMELÉ, POGG. Ann. 124, pag. 125. 30) DONATH, Wien. Akad. Ber. 1829, April. 31) ALIBAGOFF, Ann. 232, pag. 117. 32) FAIRLEY, Journ. chem. soc. 31, pag. 1 u. 127. 33) HERRMANN, Jahresber. 1861, pag. 258. 34) H. ROSE, GILB. Ann. 73, pag. 139. 35) ZIMMERMANN, Ann. 204, pag. 204. 36) PATERA, Journ. pr. Chem. 51, pag. 122. 37) REMELÉ, Journ. pr. Chem. 97, pag. 193. 38) PÉLIGOT, Ann. chim. phys. (3) 5, pag. 20; Ann. 43, pag. 266. 39) ZIMMERMANN, Ann. 213, pag. 300. 40) KNOP u. ARENDT, Chem. Centralbl. 1857, pag. 164. 41) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 318. 42) ROSCOE, Ber. 7, pag. 1131. 43) CRONANDER, Jahresber. 1873, pag. 222. 44) BERZELIUS, POGG. Ann. 1, pag. 366. 45) SENDTNER, Ann. 195, pag. 325. 46) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (2) 44, pag. 387. 47) BOLTON, Americ. Journ. of sc. 2, pag. 456; Jahresber. 1866, pag. 166; Zeitschr. f. Chem. 2, pag. 353. 48) DITTE, Compt. rend. 91, pag. 115, 166. 49) SMITHELLS, Journ. chem. soc. 43, pag. 125. 50) BAKER, Journ. chem. soc. 35, pag. 760. 51) RÖHRIG, Journ. pr. Chem. (2) 37, pag. 239. 52) ORDWAY, Sillim. Amer. Journ. (2) 27, pag. 14. 53) SCHULTZ-SELLACK, Zeitschr. Chem. 1870, pag. 646. 54) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 77. 55) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 59, pag. 1. 56) MUSPRATT, Ann. 50, pag. 259. 57) REMELÉ, POGG. Ann. 123, pag. 114. 58) GIRARD, Compt. rend. 34, pag. 22. 59) SCHELLER, Ann. 144, pag. 240. 60) NILSSON, Bull. soc.

Der Rückstand wird mit Kohle geglüht, wodurch ein Theil Schwefel und Arsen ausgetrieben wird. Die Masse wird dann mit concentrirter Salzsäure digerirt, welche Eisen, Blei und Kupfer, aber nicht das durch Reduction entstandene Uranoxydul auflöst. Der ausgewaschene Rückstand wird einem Röstprocess unterworfen, wodurch der Rest des Schwefels und noch ein Theil Arsen beseitigt wird. Die geröstete Masse wird mit Salpetersäure behandelt, welche ausser Uran noch Blei, Eisen, Arsen, Antimon und Kupfer auflöst. Die filtrirte Lösung wird fast zur Trockene verdampft; bei Behandlung des Rückstandes mit heissem Wasser bleibt Ferriarseniat ungelöst. In der heissen Lösung wird durch schweflige Säure die Arsensäure reducirt; dann wird mittelst Schwefelwasserstoff Arsen, Blei und Kupfer ausgefällt. Beim Eindampfen des Filtrats wird noch eine Spur Eisen ausgeschieden. Beim Erkalten der Lösung entsteht eine reichliche Krystallisation von Uranylnitrat. Die Mutterlauge wird mit ein paar Tropfen Ammoniak versetzt, wodurch die letzten Spuren Eisenoxyd und Thonerde ausgeschieden werden; dann wird durch weiteren Ammoniak-Zusatz zum Filtrat uransaures Ammonium gefällt, welches geringe Mengen der Uranate von Calcium, Magnesium und Mangan enthält. Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag wird geglüht und dann mit verdünnter Salzsäure digerirt, welche die fremden Stoffe nebst sehr wenig Uran löst und reines, grünes Uranoxyd, U_3O_8, zurücklässt.

ANTHON (7) empfiehlt, das feingepulverte und geröstete Uranpecherz mit einem Gemisch von 3 Thln. Salzsäure und 1 Thl. Salpetersäure zu behandeln. Durch Eindampfen entfernt man die überschüssigen Säuren und zieht den Rückstand mit Wasser aus. Die filtrirte Lösung wird bis auf 8—10° B. concentrirt. Man setzt dann Natriumcarbonat zu und erhitzt zum Sieden. Es fällt ein Gemisch von Oxyden und Carbonaten aus, während das Doppelsalz Natrium-Uranylcarbonat in Lösung bleibt. Das Filtrat wird mit den durch wiederholtes Auskochen des Rückstandes mit Soda erhaltenen Lösungen vermischt und eingedampft, bis das Doppelsalz sich als citrongelbes Krystallpulver ausscheidet. Man löst das Salz wieder in Wasser, setzt der Lösung Salmiak zu und kocht so lange, als sich kohlensaures Ammoniak entwickelt. Dabei wird alles Uran als Ammoniumuranat gefällt, welches nach dem Auswaschen, Trockenen und Glühen grünes Uranoxyduloxyd giebt.

Nach dem von KESSLER (8) angegebenen Verfahren wird das Uranpecherz mit Salpetersäure behandelt, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und aus der Lösung bei 30° mittelst Schwefelwasserstoff Arsen, Kupfer und Blei gefällt. Das Filtrat wird dann der oxydirenden Behandlung mit Chlor oder Salpetersäure unterworfen, mit Essigsäure und Ammoniak, sodann mit an Kohlensäure gesättigtem Natriumbicarbonat versetzt. Aus der Lösung werden durch Schwefelwasserstoff die Sulfide des Eisens, Zinks, Nickels und Kobalts gefällt, während das Uran unter diesen Umständen in Lösung bleibt. Man filtrirt und wäscht den Rückstand mit Natriumbicarbonatlösung, die mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff gesättigt ist, dampft das Filtrat zur Trockene und erhält durch Glühen des Rückstandes Uranoxyd. Beim Fällen mit

---

chim. 23, pag. 497. 61) SCHULTZ-SELLACK, Ber. 4, pag. 12. 62) RAMMELSBERG, Berl. Akad. Ber. 1872, pag. 447. 63) DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 419. 64) HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET, Compt. rend. 96, pag. 849 u. 1143. 65) CHASTAING, Bull. soc. chim. (2) 34, pag. 20. 66) OUVRARD, Compt. rend. 110, pag. 1335. 67) GRANDEAU, Ann. chim. phys. (6) 8, pag. 223. 68) WERTHER, Journ. pr. Chem. 43, pag. 322. 69) LECONTE, Journ. pr. Chem. 49, pag. 380. 70) ARENDT u. KNOP, Chem. Centralbl. 1856, pag. 768 u. 803; 1857, pag. 177. 71) BELOHOUBEK, Journ. pr. Chem. 99, pag. 231. 72) WINKLER, Journ. pr. Chem. (2) 7, pag. 1 (1873). 73) WERTHER, Journ. pr. Chem. 44, pag. 127. 74) FORMANEK, Ann. 257, pag. 108. 75) WIESNER, Jahresber. 1882, pag. 332. 76) DRENCKMANN, Jahresber. 1861, pag. 256. 77) DITTE, Compt. rend. 95, pag. 988 78) ZIMMERMANN, Ann. 213, pag. 290. 79) H. ROSE, POGG. Ann. 116, pag. 352. 80) PISANI, Compt. rend. 52, pag. 72. 81) KITCHIN, Chem. New. 27, pag. 199. 82) REICHARDT, Zeitschr. anal. Chem. 8, pag. 116. 83) RHEINECK, Chem. News 24, pag. 233. 84) DITTE, Compt. rend. 85, pag. 281. 85) UHRLAUB, Verbindungen einiger Metalle mit Stickstoff, Göttingen 1859. 86) HEINTZ, Ann. 151, pag. 216. 87) REGELSBERGER, Ann. 227, pag. 119. 88) MOISSAN, Compt. rend. 116, pag. 347. 89) HILLEBRAND, Zeitschr anorg. Chem. 3, pag. 243. 90) ROUSSEAU u. TITE, Compt. rend. 115, pag. 174. 91) ATHANASESCO, Compt. rend. 103, pag. 272. 92) KRÜSS, Ann. 246, pag. 179.

Schwefelwasserstoff muss immer genügend Kohlensäure zugegen sein, wodurch die Ueberführung des Urans in Sulfid verhindert wird.

Nach WERTHEIM (10) wird die Lösung des Pecherzes in Salpetersäure mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat zur Trocknis verdampft und der Rückstand mit Wasser extrahirt. Aus der Lösung erhält man beim Verdampfen Krystalle aus Uranylnitrat. Da das Uranylacetat noch weniger löslich ist als das Nitrat, so kann man das letztere zur weiteren Reinigung erhitzen, bis sich etwas basisches Salz ausscheidet, und dann den Rückstand mit concentrirter heisser Essigsäure behandeln. Aus der Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne Krystalle von Uranylacetat aus.

Nach einer von ARFVEDSON angegebenen und von WÖHLER (9) verbesserten Methode wird das fein gepulverte Pecherz mit mässig concentrirter Schwefelsäure behandelt, indem man nach und nach Salpetersäure zusetzt, bis das Ungelöste ein weisses Pulver darstellt. Durch Verdampfen verjagt man die Säure zum grössten Theil. Man behandelt den Rückstand mit viel Wasser und filtrirt die Lösung von dem ungelösten Bleisulfat, Kieselsäure, Wismutharseniat und basischem Wismuthsulfat. In das Filtrat wird bei 60° Schwefelwasserstoffgas geleitet. Nach dem Erkalten und wiederholtem Sättigen mit Schwefelwasserstoff überlässt man die Masse in einem geschlossenen Gefäss der Ruhe, erwärmt nach 24 Stunden, um den überschüssigen Schwefelwasserstoff zu verjagen und filtrirt von den Sulfiden des Arsens, Antimons, Kupfers, Bleis und Wismuths ab. Man erhitzt die Lösung mit etwas rauchender Salpetersäure, bis sie rein gelb geworden ist, und setzt Ammoniak zu, wodurch Ammoniumuranat, Eisenhydroxyd, und geringe Mengen der Oxyde von Kobalt, Nickel, Zink, Calcium und Magnesium gefällt werden. Der ausgewaschene Niederschlag wird in der Wärme mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak digerirt, bis er die Farbe des Eisenhydroxyds angenommen hat. Man filtrirt und wäscht den uranhaltigen Eisenoxyd-Niederschlag, ohne die Waschwässer mit dem ersten Filtrat zu vereinigen. Dieses wird eingedampft und setzt beim Erkalten gelbe Krystalle von Uranyl-Ammoniumcarbonat ab, welche mit kaltem Wasser gewaschen werden. Durch Glühen derselben erhält man grünes Uranoxyd.

Die Mutterlauge und Waschwässer werden zusammen mit Ammoniumsulfhydrat versetzt, so lange ein braunschwarzer Niederschlag entsteht. Derselbe wird sofort abfiltrirt; er besteht aus den Sulfiden von Nickel, Kobalt und Zink ohne Schwefeluran. Aus der Lösung wird durch Kochen das kohlensaure Ammoniak ausgetrieben, wobei sich Ammoniumuranat auscheidet. Dasselbe wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, und wenn das Filtrat trübe wird, mit Salmiak. Man glüht den Rückstand schliesslich und entfernt aus dem erhaltenen grünen Oxyd noch Spuren von Kalk und Magnesia mit Hilfe von verdünnter Salzsäure.

Das zuerst abgeschiedene Eisenoxyd enthält etwas Uran. Um dies zu gewinnen, löst man dasselbe in möglichst wenig Salzsäure, neutralisirt die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak und giesst sie allmälig unter Umrühren in ein Gemisch von Ammoniumsulfhydrat und Ammoniumcarbonat. Hierbei scheidet sich alles Eisen als Sulfid aus. Beim Kochen des Filtrats fällt das Uran als Ammoniumuranat aus, welches wie gewöhnlich geglüht wird.

Aus den, wie angegeben, erhaltenen Verbindungen kann man das Metall gewinnen, indem man am besten vom Uranchlorür, UCl_4, ausgeht. PÉLIGOT (5) hat dazu folgenden Weg eingeschlagen. Man bringt in einen Platintiegel rasch ein Gemisch von etwa 2 Thln. Uranchlorür und 1 Thl. Kalium, setzt den Deckel auf den Tiegel und erhitzt diesen gelinde. Alsbald tritt eine heftige Reaction ein, so dass der Tiegel glühend wird und Theile des Inhalts herausgeschleudert werden. Nach Beendigung der Reaction wird stark erhitzt, um das überschüssige Kalium zu verflüchtigen. Nach Lösen des Chlorkaliums in Wasser bleibt das Uran theils als schwarzes Pulver, theils in silberglänzenden Blättchen zurück.

Das so erhaltene Uran enthält Platin und Uranoxydul. Besser verfährt man so, dass man in einem Porcellantiegel die genügende Menge Natrium mit völlig trockenem Chlorkalium bedeckt und darauf ein Gemenge von Chlorkalium und Uranchlorür bringt. Den so beschickten und bedeckten Tiegel setzt man in einen mit Kohle ausgefütterten hessischen Tiegel, bedeckt diesen und erwärmt gelinde, bis die Reaction eintritt. Wenn das Geräusch derselben vorüber ist, erhitzt man 20 Minuten lang auf Weissgluth. Nach Behandlung der erkalteten

Schmelze mit Wasser erhält man das Metall pulverförmig und in zusammengeschmolzenen Kügelchen.

VALENCIENNES hat grössere Kugeln erhalten, indem er ein inniges Gemenge von 150 Grm. ganz trockenem Chlorkalium, 75 Grm. Uranchlorür und 50 Grm. klein zerschnittenem Natrium unter einer Schicht Chlorkalium im Porcellantiegel erhitzte. Dieser wurde in einen Graphittiegel gesetzt und der Zwischenraum zwischen beiden Tiegeln mit Holzkohlenpulver ausgefüllt. Die Reaction vollzieht sich gleichmässig bei schwacher Rothgluth. Man bringt dann so schnell wie möglich den Tiegel auf sehr hohe Temperatur, damit das Metall zusammenschmilzt, ohne dass das umgebende Schmelzmittel sich wesentlich verflüchtigt.

Man kann das Uranchlorür auch durch Aluminium reduciren.

CL. ZIMMERMANN (11) nimmt die Reduction des Urantetrachlorids in einem eisernen, cylindrisch ausgebohrten und verschraubbaren Gefäss vor. Auf den Boden desselben kommt eine Schicht ausgeglühtes Chlornatrium, dann klein geschnittene Stücke Natrium (3—4 Thle. auf 10 Thle. Uranchlorür), dann rasch das sehr hygroskopische Uranchlorür und schliesslich noch eine Schicht Kochsalz. Der Eisencylinder wird im Kohlenfeuer auf dunkle Rotgluth erhitzt, wobei pulverförmiges Uran resultirt, oder auf Weissgluth, wobei das Metall in geschmolzenem Zustande in silberglänzenden Kugeln erhalten wird. Zur Entfernung von unverändertem Natrium und löslichen Verbindungen wird die Schmelze erst mit Alkohol, dann mit Wasser behandelt. Die Ausbeute ist quantitativ und das Metall ganz rein.

Nach MOISSAN (88) erhält man das Metall mit Leichtigkeit, indem man Urannitrat durch Glühen zersetzt, den Rückstand, mit Kohle gemischt, in einen Kohletiegel fest eindrückt uud im elektrischen Ofen durch einen Strom von 450 Amp. und 60 Volt. erhitzt. Die Reduction erfolgt sehr rasch. Man erhält einen harten Metallregulus, welcher 5—13 § Kohlenstoff enthält.

Eigenschaften. Das Uran in Blättchen oder Kugeln hat eine Farbe wie Nickel oder Eisen. Es ist hart, wird aber von Stahl noch leicht geritzt; es ist ziemlich hämmerbar. Das Volumgewicht des geschmolzenen Metalls ist nach PÉLIGOT 18·33 bis 18·4 bei 14°, nach ZIMMERMANN 18·685. Die specifische Wärme ist nach ZIMMERMANN 0·02765.

An der Luft bedeckt sich das Metall nach längerer Zeit mit einer stahlblauen, zuletzt schwarzen, dünnen Schicht. Leicht tritt die Oxydation bei erhöhter Temperatur ein, indem es mit sehr lebhaftem Glanz zu Uranoxyduloxyd verbrennt. Pulverförmiges, auf Papier befindliches Uranmetall verbrennt schon bei einer Temperatur, bei welcher das Papier noch nicht entflammt wird. In eine nicht leuchtende Flamme gestreut bildet es glänzend weiss leuchtende Sternchen. Die Metallkügelchen oxydiren sich auch leicht; bei mässigem Erhitzen gerathen sie plötzlich in Weissgluth und bedecken sich mit voluminösem grünen Oxydoxydul. Im Chlorgas auf etwa 150° erhitzt, geht das pulverförmige Uran unter starker Licht- und Wärmeentwicklung zum Theil in Urantetrachlorid über. Bromdampf und noch mehr Joddampf wirken erst bei höherer Temperatur. Im Schwefeldampf verbrennt es zu Urandisulfid.

Das Uran zersetzt Wasser in gewöhnlicher Temperatur nicht; es löst sich leicht in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung, und zwar zu Uranosalzen, falls kein Oxydationsmittel zugegen war. Essigsäure, sowie Alkalien wirken nicht auf das Metall ein.

Uran ist ein magnetisches Metall. Nach FARADAY ist auch das durch Glühen des Nitrats hergestellte Oxyd magnetisch. Das Spectrum, welches durch starke elektrische Funken mit Hilfe des Uranchlorürs erhalten wird, zeigt Linien in Orange, Gelb, Grün, Blau und Indigo. Die hellsten Linien in Gelb haben nach THALÉN (12) die Wellenlängen 5493·5, 5481·5, 5479·5, 5477, 5474·5, im Indigo 4472·5, 4362 und 4340·5 $\mu\mu$. Die Lösungen der Uranverbindungen liefern charakteristische Absorptions- und Fluorescenzspectra.

Das Atomgewicht des Urans wurde von EBELMEN (13) (1842) durch Analyse des Uranyloxalats bestimmt. Er fand im Mittel von 8 Versuchen 237·12 (H = 1, O = 15·96), WERTHEIM (14) analysirte das Uranylacetat und das Natrium-Uranylacetat und kam zu der Zahl 234·5 bezw. 233·5.

PÉLIGOT (3) fand (1825) durch Chlorbestimmung im Urantetrachlorid UCl_4, das Atomgewicht 236·7, 277·7, 241. RAMMELSBERG (15) kam auf demselben Wege erst zu 250·7, dann zu 251·1. Besonders genaue Bestimmungen führte PÉLIGOT (16) (1846) mit mehrmals umkrystallisirtem, bei 100° getrocknetem Uranyloxalat aus. Bei der Zersetzung in der Hitze giebt dies Salz nicht reine Kohlensäure, sondern auch etwas Kohlenoxyd; ferner nicht reines grünes Uranoxyd, sondern ein schwarzes Uranoxyd von wechselnder Zusammensetzung. Die Zersetzung wurde deshalb bei mässiger Wärme im Sauerstoffstrome vorgenommen, und zwar so, dass die gasförmigen Zersetzungsprodukte ein stark glühendes, mit Kupferoxyd gefülltes Rohr passiren mussten. Hier wurde alles Kohlenoxyd zu Kohlensäure verbrannt. Diese, sowie das Wasser wurden in vorgelegten Apparaten aufgefangen und gewogen, ebenso das im Zersetzungsrohre zurückbleibende grüne Oxyd. Als Mittel von sechs Versuchen erhielt PÉLIGOT die Zahl 239·85, durch Analyse von Uranylacetat im Mittel von sieben Versuchen 239·7.

Neuere Untersuchungen von CL. ZIMMERMANN (17) ergaben durch Ueberführung von Urandioxyd, UO_2, in Uranoxyduloxyd, U_3O_8, mittelst Erhitzen desselben im Sauerstoffstrom die Zahl 239·02 und aus der Umwandlung von Natrium-Uranylacetat $UO_2(C_2H_3O_2)NaC_2H_3O$, in Natriumuranat, Na_2UO_4, die Zahl 238·9, so dass man in runder Zahl setzen kann U = 239 (239·4 für O = 16).

Die Untersuchungen PÉLIGOT's führten zu der Feststellung des Aequivalentgewichtes U = 60 und des Atomgewichtes U = 120. Die Zusammensetzung des Oxyds, U_2O_3, des Oxyduls, UO, und des grünen Oxyds, U_3O_4, bildeten dann die Analoga für die entsprechenden Verbindungen des Eisens. MENDELEJEFF (18) wies indessen darauf hin, dass das Uran mit dem Atomgewichte 120 nicht in das periodische System der Elemente eingereiht werden kann. Seine Eigenschaften stellten es vielmehr dem Chrom und seinen Verwandten, Molybdän und Wolfram, zur Seite. Demgemäss musste das Atomgewicht verdoppelt werden zu U = 240. Demnach kommt dem Uran unter allen bekannten Elementen das höchste Atomgewicht zu. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde später durch CL ZIMMERMANN bewiesen, welcher die Dampfdichte des Urantetrabromids, UBr_4 zu 19·4, die das Urantetrachlorids, UCl_4, zu 13·2 und die specifische Wärme des Metalls zu 0·02769 bestimmte. MENDELEJEFF macht für die Gruppenzugehörigkeit des Urans noch folgende Thatsachen geltend. Das hohe specifische Gewicht (18·4) entfernt es aus der Eisengruppe. Die Atomvolume, Cr = 8, Mo = 8·6, W = 9·6, U = 13, zeigen eine Regelmässigkeit, die auch in anderen Reihen, K — Rb, Ca — Sr — Ba, beobachtet wird, das Atomvolumen nimmt mit dem Atomgewicht zu, so dass sich hieraus das hohe specifische Gewicht erklärt. Das Oxyd UO_3 (oder U_2O_3 für U = 120) ist sehr schwierig zu reduciren, Fe_2O_3 nicht, das entsprechende Chlorid U_2Cl_6 existirt nicht. Unter den Bedingungen, Glühen von Uranoxyd mit Kohle im Chlorstrom, welche die Bildung dieses Chlorids erwarten liesse, entsteht vielmehr das Chlorid UCl_2 (U = 120). Letzteres zeichnet sich durch seine Flüchtigkeit aus, welche in diesem Grade keinem der Chloride RCl_2 der Eisengruppe eigen ist. Ausserdem stellte ROSCOE das Clorid UCl_5(U = 240) dar, welches völlig den Pentachloriden $MoCl_5$ und WCl_5 entspricht. Molybdän und Wolfram bilden, wenn sie aus den Oxyden RO_3 reducirt werden, leicht ein

intermediäres Oxyd von blauer Farbe; ebenso bildet Uran leicht das sogen. grüne Oxyd, U_3O_8, analog dem blauen Oxyd Mo_3O_8. Allerdings vermögen die Oxyde MoO_3 und WO_3 nicht Verbindungen mit Säuren einzugehen, welche den dem Urantrioxid UO_3 entsprechenden Uranylsalzen analog sein würden. Da sowohl das Aequivalentgewicht des Urans U = 60 (O = 8) als auch das ältere Atomgewicht U = 120 (O = 16) noch vielfach benutzt werden, so seien die Formeln einiger Verbindungen, den drei verschiedenen Auffassungen entsprechend, tabellarisch zusammengestellt.

	U = 60	U = 120	U = 240
Urantrichlorid (Uransubchlorür)	U_4Cl_3	U_2Cl_3	UCl_3
Urantetrachlorid (Uranchlorür)	UCl	UCl_2	UCl_4
Uranpentachlorid	U_4Cl_5	U_2Cl_5	UCl_5
Uranylchlorid	$(U_2O_2)Cl$	$(U_2O_2)Cl_2$	UO_2Cl_2
Uransuboxyd	U_4O_3	U_4O_3	U_2O_3
Urandioxyd*) (Uranoxydul) .	UO	UO	UO_2
Urantrioxyd (Uransesquioxyd) .	U_2O_3	U_2O_3	UO_3
Grünes Oxyd**)	U_3O_4	U_3O_4	U_3O_8
Schwarzes Oxyd	U_4O_5	U_4O_5	U_2O_5
Uranosulfat	$UO \cdot SO_3$	USO_4	$U(SO_4)_2$
Uranylsulfat	$(U_2O_2)O \cdot SO_3$	$(U_2O_2)SO_4$	$(UO_2)SO_4$
Kaliumuranat	$KO \cdot U_2O_3$	$K_2O \cdot U_2O_3$	K_2UO_4

Das Uran erweist sich in der Regel als vierwerthig. Dem entspricht die durch Dampfdichtebestimmung sicher gestellte Zusammensetzung des Chlorids, UCl_4, und das beständige Oxyd, UO_2. Das Oxyd, UO_3, ergiebt die Valenz 6; die allerdings nur als Hydrat (Hydroxyd) bekannte Verbindung UO_4 weist auf die Valenz 8. Die auf Fünfwerthigkeit deutende Verbindung UCl_5 dissociirt leicht zu UCl_4 und Cl.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Man kennt mehrere Uranoxyde, deren sauerstoffreichstes UO_3 keine basischen, sondern saure Eigenschaften zeigt.

Uransuboxydul, UO oder U_2O_2, und Uransuboxyduloxyd, U_3O_4, entstehen nach Guyard (19), wenn Uranylsalzlösungen mit der geeigneten Menge Zink reducirt werden. Wenn die Lösung hellgrün ist, so fällen Alkalien hellgrünes Uransuboxydulhydrat; wenn die Lösung hyacinthroth ist, so fällen Alkalien das gewässerte, hellgrüne Oxyd U_3O_4. Die Analyse dieser Oxyde ist so ausgeführt worden, dass man die Menge Permanganat bestimmt hat, welche erforderlich war, um dieselbe in Trioxyd überzuführen. Nach Zimmermann (39) existiren diese Oxyde nicht.

Uransesquioxyd, U_2O_3. Wenn man der Lösung des Chlorürs UCl_3 Ammoniak zusetzt, so fällt ein Niederschlag, welcher nach einander mehrere Farbentöne zeigt. Im Augenblick des Entstehens ist er braun, wird rasch heller, dann grünlich gelb, indem zugleich Wasserstoff sich entwickelt. Die Gasblasen heben den Niederschlag als grünen Schaum an die Oberfläche der Flüssigkeit. An der Luft wird der apfelgrüne Körper zu braunem Uranylhydrat, welches in der ammoniakalischen Flüssigkeit Ammoniumuranat bildet. Den ursprüng-

*) Vor Péligot's Untersuchung im J. 1840 war dies = U.

**) Vor Péligot's Untersuchung = UO.

lichen, sehr unbeständigen Niederschlag sieht PÉLIGOT (3) als das Hydrat des Sesquioxyds, U_2O_3, an.

Urandioxyd (Uranoxydul), UO_2. Diese Oxydationsstufe, welche nach der Untersuchung PÉLIGOT's für das Uranmetall gehalten wurde, kann in amorphem und in krystallisirtem Zustande erhalten werden.

Das amorphe Oxydul entsteht durch Glühen der höheren Uranoxyde mit Kohle bei sehr hoher Temperatur; ferner durch Reduction des grünen Oxyds U_3O_8 im Wasserstoffstrome (ARFVEDSON) oder mit Schwefel (EBELMEN), wobei es als braunes Pulver erhalten wird. Ebenso erfolgt die Reduction des gelben Uranyloxalats im Wasserstoffstrom, und zwar sehr lebhaft bei mässiger Rothgluth. Das so erhaltene schwarzbraune, metallähnliche Pulver ist sehr pyrophorisch. Das durch Reduction des grünen Oxyds dargestellte ist an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur beständig; beim Glühen verwandelt es sich unter Lichtentwicklung und Aufblähen wieder in grünes Oxyd.

Das krystallisirte Urandioxyd entsteht, wenn man Kalium-Uranylchlorid im Wasserstoffstrom glüht, wobei die Masse schmilzt. Nach der Behandlung der erstarrten Masse mit Wasser bleibt das Dioxyd in Form kleiner, glänzender, brauner Octaëder zurück, welche ein dunkelrothes Pulver geben (PÉLIGOT).

Nach WÖHLER (20) erhält man ein schweres, schwarzes, deutlich krystallisirendes Pulver, wenn man Ammoniumuranat in Salzsäure löst, die mit Salmiak und Kochsalz versetzte Lösung verdampft, den Rückstand im offenen Tiegel schmilzt und die erkaltete Masse mit Wasser auslaugt. Die Reaction ist nach HILLEBRAND (89) bei Ausschluss von Luft fast quantitativ; bei Luftzutritt entsteht etwas UO_3.

Durch Reduction des Urantrioxyds mit Kohle bei sehr hoher Temperatur erhielt BUCHHOLZ (21) das Dioxyd als eisengraues Pulver, welches aus schwach metallisch glänzenden, kleinen Nädelchen bestand.

Am leichtesten erhält man nach DITTE (22) das Oxyd, wenn man das grüne Uranoxyduloxyd, mit einigen Tropfen Fluorwasserstoffsäure befeuchtet, im Platintiegel glüht, wobei es sich gänzlich in krystallisirtes Dioxyd verwandelt.

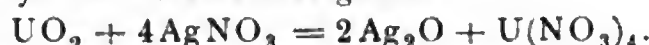
Das wasserfreie Urandioxyd wird von verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure auch in der Wärme nicht angegriffen; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich langsam. Salpetersäure verwandelt es in Uranylnitrat. Chlorwasserstoffgas greift es in der Wärme an. Beim Erhitzen an der Luft geht es unter Verglimmen in grünes Oxyduloxyd, U_3O_8, über. Sein Volumgewicht beträgt 10·15 (PÉLIGOT), seine specifische Wärme 0·0619 [REGNAULT (28)].

Uranohydroxyd, $UO_2 \cdot 2H_2O$ oder $U(OH)_4$. Das Hydrat des Urandioxyds fällt auf Zusatz von Ammoniak zu einer luftfreien Lösung von Uranchlorid, UCl_4, als dunkelbrauner Niederschlag aus, welcher, über Schwefelsäure getrocknet, schwarze, zusammenhängende Klumpen von glasigem Bruch bildet. Wenn mit Aetzkali oder Natron gefallt wird, so ist das Alkali aus dem Niederschlag nur schwierig durch Auswaschen mit kaltem Wasser zu entfernen. Das Hydrat wird auch gefällt, wenn man Marmorstücke längere Zeit mit der Lösung des Chlorürs bei Luftabschluss in Berührung lässt.

Das Uranohydroxyd bildet einen braunen, flockigen Niederschlag, welcher schwarz und dichter wird, wenn man die Lösung, in der er entstanden ist, zum Kochen erhitzt. Es ist in verdünnten Säuren leicht löslich und giebt damit grüne Uranosalzlösungen. Das im Vacuum getrocknete Hydrat ist weniger

leicht löslich, als das frisch gefällte. In der Wärme verliert es Wasser und verwandelt sich in Dioxyd UO_2.

Wenn man eine neutrale Lösung von Silbernitrat mit Uranohydroxyd schüttelt, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, indem die Lösung grün wird. Es hat sich Silberoxyd und Uranonitrat gebildet:



$$UO_2 + 4AgNO_3 = 2Ag_2O + U(NO_3)_4.$$

Bei fortgeseztem Schütteln wird die Flüssigkeit allmählich gelb, und der Niederschlag verändert sein Aussehen; er wird zu metallischem Silber, indem das Uranonitrat zu Uranylnitrat oxydirt wird.



$$2Ag_2O + U(NO_3)_4 = UO_2(NO_3)_2 + 2AgNO_3 + Ag_2$$

[ISAMBERT (24)].

Urantrioxyd, Uransäureanhydrid, UO_3, und Uransäure (Uranylhydrat) $UO_2(OH)_2$. Man erhält dies Oxyd nach BERZELIUS (25) durch gelindes Erhitzen von Uranylnitrat auf dem Sandbad, bis keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen. Es bleibt ein basisches Salz zurück, welches beim Kochen mit Wasser ein gelbes, amorphes Pulver zurücklässt, während ein weniger basisches Salz sich auflöst. Jenes ist ein Urantrioxydhydrat, $UO_3 \cdot H_2O$ oder Uransäure $UO_2(OH)_2$. PÉLIGOT schreibt vor, das Uranylnitrat in einer Schale bis zur beginnenden Zersetzung zu erhitzen, dann weiter in Glasröhren auf etwa 250° im Oelbad, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. Es bleibt chamoisgelbes, säurefreies Oxyd zurück. EBELMEN (13) erhielt durch mässiges Erhitzen von Ammonium-Uranylnitrat ein ziegelrothes Urantrioxyd.

Wenn man eine Lösung von Ammoniumbicarbonat mit Urantrioxyd zum Kochen erhitzt, so scheidet sich ein Uranihydroxyd aus, welches etwas 2% Ammoniak enthält. Letzteres geht beim Stehenlassen des Körpers allmählich fort, und es bleibt das gelbe Hydrat $UO_3 \cdot 2H_2O$ (EBELMEN).

Dasselbe Hydrat entsteht, wenn man eine wässrige Lösung von Uranyloxalat dem Sonnenlichte aussetzt. Aus der Lösung scheiden sich allmählich braunviolette Flocken aus, indem sich zugleich Kohlensäure und Kohlenoxyd entwickeln. Wenn die Zersetzung vollendet ist, wird die Flüssigkeit farblos, und der Niederschlag wird gelb. Man bringt denselben aufs Filter, wo er an der Luft sich rasch oxydirt und zu dem zeisiggelben Hydrat $UO_3 \cdot 2H_2O$ wird (EBELMEN).

Wenn man eine Lösung von Uranylnitrat in absolutem Alkohol unterhalb des Siedepunktes langsam verdunstet, so tritt bei einer gewissen Concentration eine stürmische Reaction ein; es entweicht ein Gemisch von salpetrigen Dämpfen, Aldehyd, Ameisensäure, Salpetrigsäureäther, und es bleibt eine orangegelbe, schwammige Masse. Wasser entzieht derselben noch etwas unzersetztes Nitrat. Der Rückstand ist ein zeisiggelbes Pulver des Uranylhydrats $UO_3 \cdot H_2O$ [MALAGUTI (26)].

Ein krystallisirtes Uranihydroxyd entsteht, wenn eine 2proc. Uranylacetat-Lösung in zugeschmolzenen Röhren lange Zeit auf 175° erhitzt wird, wobei Essigsäure frei wird [RIBAN (27)]; es bildet hexagonale Prismen. Das Uranylhydrat, $UO_2(OH)_2$, entsteht ferner nach ROUSSEAU und TITE (90), wenn Uranylnitrat mit Wasser und Marmor auf 180—200° erhitzt wird.

Nach MALAGUTI lässt sich das Wasser aus den Hydroxyden durch Trocknen nicht entfernen, ohne dass auch zugleich etwas Sauerstoff ausgetrieben wird. Das Urantrioxyd ist nicht magnetisch (FARADAY). Beim Erhitzen zersetzt es sich, indem es grünes Oxyd, U_3O_8, bildet.

Das Hydrat, $UO_3 \cdot 2H_2O$, ist ein gelbes Pulver, welches in Säuren sehr leicht löslich ist. Auf 100° an der Luft erhitzt, wird es dunkler und giebt die Hälfte seines Hydratwassers ab. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es luftbeständig und nimmt keine Kohlensäure auf.

Das Hydrat, $UO_3 \cdot H_2O$ oder $UO_2(OH)_2$, hat bei 15° das Vol.-Gew. 5·926. Beim Erhitzen wird es unter Wasserverlust dunkelbraun. Nach EBELMEN entweicht alles Wasser bei 300°, und es bleibt Trioxyd zurück; nach MALAGUTI enthält es noch bei 400° Wasser und verliert dieses nur unter Sauerstoffverlust.

Das Urandioxyd ist basischer Natur und bildet mit Säuren die Uranosalze. Das Urantrioxyd bildet mit Säuren Uranylsalze; es vermag aber auch stärkeren Basen gegenüber die Rolle der Säure zu spielen und bildet mit denselben Uransäuresalze.

Zwischen Urandioxyd und Trioxyd giebt es Zwischenstufen, die man als Verbindungen der Uransäure mit Urandioxyd ansehen kann: das schwarze Oxyd U_2O_5, das grüne oder olivfarbene Oxyd U_3O_8. Das Hydrat, $UO_2(OH)_2$, bildet auch mit Säuren Salze, indem die Hydroxylgruppen durch Säurereste ersetzt werden; z. B. mit Salzsäure die Verbindung UO_2Cl_2. Dieser Körper entsteht auch durch direkte Vereinigung des Dioxyds mit Chlor. Diese Salze enthalten alle das zusammengesetzte zweiwerthige Radical UO_2; man bezeichnet sie nach PÉLIGOT als Uranylsalze. Das Trioxyd ist demnach das Oxyd des Uranyls. Ein Beweis für die Natur des Dioxyds als zusammengesetztes Radical ist die von EBELMEN (13) hervorgehobene Thatsache, dass es aus Silbersalzlösungen das Metall fällt, ohne dass Sauerstoffentwicklung eintritt.

Schwarzes Urano-Uranioxyd (Uranpentoxyd), U_2O_5 oder $UO_2 \cdot UO_3$(?) Es entsteht durch starkes Erhitzen von Uranylnitrat (PÉLIGOT) oder von Ammoniumuranat (ARFVEDSON) oder irgend einem Uranoxyd bei Luftzutritt. Es bildet ein schwarzes Pulver oder eine glasglänzende schwarze Masse. Durch starkes Erhitzen wird es nicht zersetzt, aber beim Abkühlen nimmt es leicht Sauerstoff auf und verwandelt sich in grünes Oxyd. Bei der Darstellung muss man die Masse daher schnell abkühlen, indem man die glühenden Tiegel auf eine Metallplatte stellt. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome wird es zu Dioxyd reducirt (PÉLIGOT). Mit concentrirten Säuren giebt es Lösungen von Oxyd- und Oxydulsalz. RAMMELSBERG (28) sowie REMELÉ (29) bezweifelten die Existenz der Verbindung U_2O_5. ZIMMERMANN (17) wies dann nach, dass das schwarze Oxyd PÉLIGOT's ein Gemenge von viel U_3O_8 mit wenig UO_2 ist.

Grünes Urano-Uranioxyd, U_3O_8 oder $UO_2 \cdot 2UO_3$ (Uranouranat). Dieses Oxyd bildet den Hauptbestandtheil des am häufigsten vorkommenden Uranminerals, des Uranpecherzes oder der Pechblende, welche besonders in Joachimsthal und Przibram vorkommt, ferner in Schneeberg im Erzgebirge, in Rezbanya in Ungarn mit Blei- und Silbererzen, auch in Redruth in Cornwall. Das Uranpecherz von Joachimsthal enthält ungefähr 40 % grünes Uranoxyd und ausserdem Kieselsäure, Arsen, Schwefel, Molybdän, Wolfram und die Oxyde von Eisen, Mangan, Aluminium, Kobalt, Nickel, Kupfer, Wismuth, Blei, Silber, Magnesium und Calcium. Die Pechblende kommt selten krystallisirt (im regulären System) vor, sondern bildet meistens compacte oder blättrige Massen von grünlichschwarzer bis brauner Farbe. Das Vol.-Gew. beträgt 6·4—8, die Härte 5·5. Das Mineral ist vor dem Löthrohr unschmelzbar. Salpetersäure löst aus demselben Uranylnitrat. Der Gummit, von gummiähnlichem Aeussern, ist eine

Varietät des Pecherzes, welche etwa 15% Wasser und etwas Phosphorsäure enthält. Der Coracit ist ein Gemenge von Uranpecherz und Gummit.

Das grüne Uranoxyd entsteht, wenn man Uran oder ein Uranoxyd bei dunkler Rothglut der Einwirkung des Sauerstoffs aussetzt, oder wenn man Urandioxyd im Wasserdampf erhitzt.

Das so bereitete Urano-Uranioxyd bildet ein dunkelgrünes, sammetglänzendes Pulver vom Vol.-Gew. 7·193—7·31. Seine specifische Wärme ist 0·07979 [DONATH (30)]. Durch Erhitzen im Wasserstoffstrome oder mit Natrium oder Kohle wird es zu Urandioxyd reducirt. Concentrirte Salz- oder Schwefelsäure lösen es auf, Salpetersäure bildet damit Uranylnitrat.

Bei sehr starkem Erhitzen an der Luft oder in indifferenten Gasen, wie Stickstoff oder Kohlensäure, giebt es wechselnde Mengen Sauerstoff aus und geht zum Theil, schliesslich vollständig, in Urandioxyd über. Wird es aber im Sauerstoffstrom erhitzt, so ist es völlig beständig, so dass ZIMMERMANN dasselbe zur Atomgewichtsbestimmung benutzen konnte. Das schwarze Oxyd U_2O_5 PÉLIGOT's entsteht nach ZIMMERMANN nicht beim Erhitzen des Oxyds U_3O_8. Die Farbe des Oxyds U_3O_8 ist nicht maassgebend für dessen Reinheit. Auch wenn es schwarz ist, entspricht es der Zusammensetzung U_3O_8. Es ist der Strich auch des schwarzen Körpers auf unglasirtem Porcellan stets grün. Die Verschiedenheit der Farbe wird durch die Dichte des Körpers und die Höhe der Erhitzungstemperatur bedingt (ZIMMERMANN).

Urano-Uranioxydhydrat. Aus der mit Wasser verdünnten, dunkelgrünen Lösung des grünen Oxyds in concentrirter Salz- oder Schwefelsäure wird durch Ammoniak ein brauner, flockiger Niederschlag gefällt, der, bei 100° getrocknet, noch Wasser enthält und in höherer Temperatur unter Abgabe desselben grün wird. Das frisch gefällte Hydrat löst sich mit Leichtigkeit in verdünnten Säuren, aber nach längerem Auswaschen oder beim Erwärmen des Wassers, in welchem es sich befindet, bildet es ein schwarzes Pulver, welches von Säuren nur schwierig angegriffen wird.

Auch die violettbraunen Flocken, die sich aus einer Lösung von Uranyloxalat bei Einwirkung des Sonnenlichtes abscheiden (s. pag. 418), und welche allmählich in gelbes Urantrioxydhydrat übergehen, sind ein Hydrat des grünen Oxyds. Wird der violettbraune Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen und dann im Vacuum getrocknet, so erhält man eine schwarze, zusammenhängende Masse von muscheligem, glänzenden Bruche, welche dem Uranpecherz gleicht. Das Pulver des Körpers ist schwarz; wird derselbe aber in Stickstoffgas erhitzt, so erfährt er eine geringe Contraction, ohne sein Aussehen zu ändern, und giebt ein grünes Pulver.

Das grüne Oxyd vermag, wie das Dioxyd, Silber aus seinen Lösungen zu fällen, aber viel langsamer als das letztere [ISAMBERT (24)].

Uranpentoxyd, UO_5. Eine diesem Oxyd entsprechende Uransäure entsteht nach GUYARD (19), wenn ein Alkaliuranat oder Uranylhydroxyd auf Silbernitratlösung einwirkt; beim Erwärmen oxydirt sich das Trioxyd auf Kosten des Silbernitrats zu Uransäure, die ein schwarzes, glänzendes, krystallinisches Silbersalz von der Zusammensetzung Ag_2UO_6 bildet.



$$K_2UO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2UO_6 + 2KNO_2.$$

Lässt man umgekehrt frisch gefälltes Silberoxyd auf eine Lösung von Uranylnitrat einwirken, so entsteht gewöhnliches Silberdiuranat, $Ag_2U_2O_7$, als orangerother Niederschlag [ALIBEGOFF (31)].

Uranhexoxyd, UO_6, und Ueberuransäure, H_4UO_8. Wenn man Uranylnitrat oder -acetat mit Wasserstoffsuperoxyd vermischt, so bildet sich ein weisser oder gelblicher Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $UO_4 + 4H_2O$ (FAIRLEY), $UO_4 + 2H_2O$ nach ZIMMERMANN (17) hat, indess nicht als ein Urantetroxyd, sondern als das Uranylsalz einer Ueberuransäure anzusehen ist: $UO_8(UO_2)_2 + 6H_2O$ [FAIRLEY (32)]. Wenn derselbe mit Alkali behandelt wird, so fällt Uranylhydroxyd aus und es entsteht Alkaliperuranat. Der Körper $UO_4 + 2H_2O$ bildet ein hellgelbes Pulver, welches sich über 115° langsam zersetzt und bei raschem Erhitzen verglimmt.

Wenn eine Lösung von Uranylhydroxyd in Natronlauge mit Wasserstoffsuperoxyd und dann mit Alkohol versetzt wird, so bildet sich ein aus goldgelben kleinen Nadeln bestehender Niederschlag von der Zusammensetzung $Na_2UO_8 + H_2O$. Derselbe Körper entsteht, wenn concentrirte Natronlauge in ein Gemisch von Uranylnitrat und Wasserstoffsuperoxyd gegossen wird, bis der anfangs gebildete Niederschlag wieder gelöst ist, auf Zusatz von Alkohol.

Verbindungen mit Schwefel.

Uranmonosulfid, US, entsteht nach ALIBEGOFF (31), wenn man längere Zeit hindurch über rothglühendes Uransesquisulfid trocknen Wasserstoff leitet, bis die Schwefelwasserstoff-Entwicklung fast aufgehört hat. Man hat dann ein schwarzes amorphes Pulver von der Zusammensetzung US, gemäss welcher das Uran in dieser Verbindung zweiwerthig ist. Der Körper verhält sich ähnlich wie das Sesquisulfid.

Uransesquisulfid, U_2S_3, wurde von ALIBEGOFF dargestellt durch andauerndes Ueberleiten von völlig sauerstofffreiem Schwefelwasserstoff über reines Urantribromid unter allmählich gesteigerter Erwärmung, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht. Das so erhaltene Sesquisulfid bildet eine grauschwarze Masse, Pseudomorphose nach dem Tribromid, und giebt ein schwarzes Pulver. Es zersetzt sich an der Luft unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung und verbrennt beim Erwärmen. Salzsäure und verdünnte Salpetersäure greifen das Sesquisulfid kaum an; von concentrirter rauchender Salpetersäure wird es unter Feuererscheinung, von Königswasser ruhig aufgelöst.

Urandisulfid (Uransulfür), US_2. Metallisches Uran verbrennt im Schwefeldampf unter lebhafter Lichtentwicklung zu Disulfid. Es genügt, das Metall mit Schwefel etwas über den Schmelzpunkt des letzteren zu erhitzen, um die Reaction einzuleiten (PÉLIGOT). Das Disulfid entsteht ferner, wenn Schwefelwasserstoff über rothglühendes Urantetrachlorid geleitet wird [HERMANN (33)].

Nach H. ROSE (34) entsteht das Disulfid, wenn man Schwefelkohlenstoffdampf über stark erhitztes Urandioxyd leitet. HERMANN hat indessen gezeigt, dass hierbei Uranoxysulfid entsteht, und dass die Uranoxyde, in einem Gemisch von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoffdampf erhitzt, nur Urandioxyd liefern. Auch durch Erhitzen von Uranosulfat im Wasserstoffstrom oder durch Schmelzen desselben mit Schwefelkalium entsteht nur Urandioxyd.

Das Urandisulfid ist ein grauschwarzes amorphes Pulver, welches bei starkem Erhitzen unter Borax, welcher zum Abschluss der Luft dient, krystallisirt. Es ist unlöslich in verdünnter, löslich in concentrirter Salzsäure. In Salpetersäure löst es sich, indem es oxydirt wird. An feuchter Luft entwickelt es Schwefelwasserstoff und oxydirt sich zu Uranylsulfid.

Ein gewässertes Urandisulfid scheint der schwarze Niederschlag zu sein, welcher beim Eingiessen eines Alkalisulfids in eine Uranosalzlösung entsteht. Daselbe ist im Ueberschuss des Schwefelalkalis sehr wenig löslich. Beim Filtriren und Auswaschen geht der Niederschlag theilweise durch das Filter. An der Luft oxydirt er sich allmählich, wird gelblich und geht nach und nach in Uranylsulfid über. Nach RAMMELSBERG verhält er sich wie ein Gemenge von Uranoxydulhydrat und Schwefel.

Uranoxysulfid, $U_3O_2S_4$ oder $UO_2 \cdot 2US_2$, entsteht nach HERMANN (33), wenn man Schwefelkohlenstoffdampf, frei von Kohlensäure, bei Weissgluth über ein Uranoxyd leitet. Die fast schwarze Masse wird von verdünnter Salzsäure wenig, von concentrirter leicht angegriffen, von Chlor unter Erglühen.

Uranylsulfid, UO_2S. Wenn man Ammoniumsulfhydrat zu einer ammoniakalischen Lösung von Uranylsulfat setzt, so fällt ein voluminöser, chocoladenbrauner Niederschlag aus, der sich in überschüssigem Ammoniumsulfhydrat auflöst, vorausgesetzt, dass dieses frei von höheren Schwefelungsstufen ist. Nach ZIMMERMANN (35) tritt nur dann Lösung ein, wenn Ammoniumcarbonat zugegen ist. Der bei Luftzutritt ausgewaschene Niederschlag zersetzt sich leicht; besonders bei Anwendung von warmem Waschwasser geht er leicht in Uranylhydrat über.

Eine alkoholische Uranylnitratlösung wird von Schwefelammonium nahezu vollständig ausgefällt. Der mit schwachem Alkohol ausgewaschene und im Vacuum getrocknete Niederschlag zeigt die Zusammensetzung UO_2S. Er hält übrigens hartnäckig Spuren von Schwefelammon zurück.

Das Sulfid ist sehr wenig in Wasser löslich; aus der braunen Lösung scheidet sich allmählich Uranylhydroxyd ab. In Alkohol ist es unlöslich. Verdünnte Mineralsäuren lösen es leicht, indem sich Uranylsalz bildet, Schwefel abgeschieden und etwas Schwefelwasserstoff entwickelt wird. Aetzalkalien verwandeln es in uransaures Salz. Kohlensaures Ammoniak löst es leicht auf. Schwefelkohlenstoff greift es nicht an.

Wenn das Uranylsulfid beim Fällen mit überschüssigem Schwefelammonium auf etwa 50° erwärmt wird, so zersetzt es sich rasch und wird matt schwarz; die dunkel gefärbte Flüssigkeit wird gelb und durchsichtig. Der ausgewaschene schwarze Niederschlag wird von concentrirter kalter Salzsäure nicht angegriffen; Salpetersäure löst ihn auf unter Abscheidung von Schwefel. Bei stärkerem Erhitzen des Sulfids bis gegen 240° geht es in grünes Oxyd über.

Wenn frisch gefälltes Uranylsulfid längere Zeit mit Schwefelammonium in Berührung bleibt, so bildet sich ein schwarzer oder ein rother Körper. Ersterer hat nach ZIMMERMANN (35) annähernd die Zusammensetzung U_7O_{20} und bildet sich nur bei Ausschluss von Luft, Abwesenheit von Ammoniumthiosulfat.

Der rothe Körper, das Uranroth, bildet eine amorphe, blutrothe Masse, welche in kohlensaurem Ammoniak sehr wenig löslich ist. Seine Zusammensetzung ist nicht sicher festgestellt. Nach ZIMMERMANN ist es wahrscheinlich $UO_2\begin{matrix}\diagup ONH_4 \\ \diagdown ONH_4\end{matrix}$. Es bildet sich nur, wenn Uranylsulfid, mit Schwefelammon übergossen, der Luft ausgesetzt wird. Es wird durch Wasser zersetzt, indem sich $UO_2\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown SH\end{matrix}$ bildet, aber auch Schwefelwasserstoff entwickelt wird. Säuren zersetzen es sogleich unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Aus dem durch Wasser erhaltenen Zersetzungsprodukt lässt sich durch Behandlung mit Ammoniak wieder Uranroth ge-

winnen, mit anderen Basen, wie Kali oder Baryt, entstehen die entsprechenden Uranrothverbindungen [PATERA (36)].

Kalium-Uranylsulfid, Kaliumsulfouranat, $UO_2(SK)_2$, ist vielleicht der orangegelbe Niederschlag, welcher auf Zusatz von Schwefelkalium zu einer alkoholischen Lösung von Uranylnitrat entsteht. Der mit Alkohol gewaschene und im Vacuum getrocknete Körper löst sich in Säuren unter Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.

In gleicher Weise entsteht die Natrium- und die braunrothe Bariumverbindung. Die Körper sind alle leicht zersetzlich [REMELÉ (37)].

Verbindungen mit den Halogenen, sowie mit Stickstoff.

Urantrichlorid (Uransubchlorür), UCl_3 oder U_2Cl_6. Diese Verbindung wurde von PÉLIGOT (38) dargestellt durch Ueberleiten von Wasserstoff über nicht völlig auf den Verdampfungspunkt erhitztes Urantetrachlorid. Dabei entwickelt sich Chlorwasserstoff, und es bleibt ein dunkelbrauner Rückstand in Form sehr feiner Fasern. Der Körper ist äusserst löslich in Wasser und giebt damit eine purpurrothe Lösung. Nach kurzer Zeit wird diese Lösung unter Entwicklung von Wasserstoff grün, indem sich Tetrachlorid bildet und ein violettes Pulver sich abscheidet, welches PÉLIGOT als Uranhydroxydul ansieht. Nach ZIMMERMANN (39) entsteht die Lösung des Trichlorids durch anhaltende Reduction von Uranylsalzen mit Zink und Salzsäure; auch die Lösung des Urans in Salzsäure enthält Trichlorid. In der rothen Lösung des Chlorids erzeugt Ammoniak einen braunen Niederschlag, welcher unter Wasserstoff-Entwicklung rasch grün wird. (PÉLIGOT, ZIMMERMANN). (Vergl. pag. 416.)

Urantetrachlorid (Uranchlorür), UCl_4. Chlor vereinigt sich direkt mit metallischem Uran unter Lichtentwicklung zu diesem Chlorid. Es entsteht ferner durch Erhitzen von Uranoxydul in Chlorwasserstoffgas. PÉLIGOT (38) empfiehlt, ein inniges, trockenes Gemenge von einem Uranoxyd mit Kohle im Chlorstrom zu erhitzen. Es entwickeln sich bei Rothgluth rothe Dämpfe, die sich hinter der Erhitzungsstelle condensiren. Nach ZIMMERMANN (11) entsteht dabei auch Uranpentachlorid, weshalb man das Produkt noch im Kohlensäurestrom stark erhitzen soll.

Das Urantetrachlorid bildet schwarze oder dunkelgrüne quadratische Octaëder von metallischem Glanz, welche sehr zerfliesslich sind. Es kann daher nur in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt werden. Es löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung zu einer dunkelgrünen Lösung. Im Wasserstoffstrom erhitzt, geht es in Trichlorid über. Es ist ziemlich leicht flüchtig und giebt einen rothen Dampf. Die Dampfdichte desselben wurde von ZIMMERMANN (11) zu 13·33 bestimmt, während die Formel UCl_4 die Zahl 13·21 verlangt.

Beim Verdunsten der Lösung des Tetrachlorids bleibt eine amorphe, zerfliessliche, grüne Masse zurück. Bei kochendem Eindampfen der Lösung tritt eine partielle Zersetzung ein; es entwickelt sich Chlorwasserstoff und es bleibt ein löslicher Rückstand im Gemisch mit Uranoxydulhydrat.

Man erhält eine Lösung von Tetrachlorid, wenn man in überschüssiger Salzsäure Ammonium-Uranylcarbonat oder Ammoniumuranat löst, der Lösung einige Tropfen Platinchlorid und Kupfer zusetzt und dann zum Sieden erhitzt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Wasser einen Niederschlag von Kupferchlorür giebt. Man verdünnt alsdann mit Wasser, fällt das noch gelöste Kupfer mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und verjagt den Schwefelwasserstoff durch Erhitzen.

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird die Tetrachloridlösung zersetzt; Zusatz von Salmiak verhindert aber die Zersetzung [KNOP und ARENDT (40)]. Die Lösung ist ein energisches Reductionsmittel; aus Gold- und Silberlösungen werden die Metalle gefallt. Eisenchlorid wird zu Eisenchlorür reducirt; letzteres geht durch Einwirkung der Luft wieder in Chlorid über, so dass schliesslich eine geringe Menge Eisenchlorid alles Uranchlorür in Uranchlorid überführt.

Urantetrachlorid-Ammoniak, $3UCl_4 8NH_3$, entsteht nach RAMMELSBERG (41), wenn man in der Kälte trocknes Ammoniakgas über wasserfreies Uranchlorür leitet. Beim Erwärmen zersetzt sich der Körper, indem Urantrichlorid zurückbleibt.

Uranpentachlorid, UCl_5, entsteht nach ROSCOE durch direkte Vereinigung von Urantetrachlorid mit Chlor. Wenn man über ein Gemisch von Kohle mit Uranoxyd oder Uranylchlorid Chlor in recht langsamem Strom leitet, so bilden sich lange, dunkelrothe, im auffallenden Lichte grüne Krystallnadeln, welche sich hinter den zugleich gebildeten Octaëdern des Tetrachlorids an der Rohrwand verdichten. Bei rascherem Chlorstrom wird das Pentachlorid als braunes, leicht bewegliches Pulver erhalten. Für sich erhitzt zerfällt das Pentachlorid in Chlor und Tetrachlorid. Im Kohlensäurestrome beginnt diese Dissociation bei 120° und ist vollständig bei 235°. Der Körper ist äusserst hygroskopisch und bildet an feuchter Luft eine grünlich gelbe Flüssigkeit. Er löst sich unter Zischen in Wasser. Beim Erhitzen desselben in Ammoniakgas bildet sich eine schwarze stickstoffhaltige Verbindung.

Uran-Phosphorpentachlorid, $UCl_5 \cdot PCl_5$, entsteht nach CRONANDER (43) durch anhaltendes Erhitzen von Urantrioxyd mit überschüssigem Phosphorpentachlorid im zugeschmolzenen Rohre, wobei ausserdem Chlor und Phosphoroxychlorid entstehen. Durch Erhitzen der Masse im Kohlensäurestrom auf 180 bis 190° zur Entfernung des Phosphoroxychlorids erhält man den Körper als rothgelbe Masse, die beim Erhitzen ohne Zersetzung schmilzt und sich verflüchtigt. Der Körper ist zerfliesslich zu einer grünen Flüssigkeit, die auf Zusatz von mehr Wasser einen gelatinösen Niederschlag von Uranopyrophosphat ausscheidet, während sich Uranylchlorid in Lösung befindet.



$$2UCl_5 \cdot PCl_5 + 9H_2O = UP_2O_7 + UO_2Cl_2 + 18HCl.$$

Beim Erhitzen des Körpers im Wasserstoffstrom entwickelt sich Chlorwasserstoff und Phosphorwasserstoff. Mit Chlorkalium erhitzt, geht der Körper unter Entwicklung von Chlor und Phosphorchlorid in grünes Urantetrachlorid über.

Uranylchlorid, UO_2Cl_2, entsteht, wenn man Chlorgas über glühendes Urandioxyd leitet. Der orangegelbe Dampf verdichtet sich zu einem Sublimat von flachen, gelben Nadeln. Der Körper ist leicht schmelzbar, aber ziemlich schwer verdampfbar. Er ist zerfliesslich und sehr löslich in Wasser, ebenso in Alkohol und in Aether. Mit Kalium erhitzt bildet er Chlorkalium und Urandioxyd (PÉLIGOT).

Uranylchloridhydrat, $UO_2Cl_2 + H_2O$. Aus der wässrigen Lösung des Uranylchlorids erhält man durch Verdampfen eine gelbe, krystallinische, zerfliessliche Masse. Im Vacuum scheiden sich aus syrupdicker Lösung vierseitige Krystalltafeln, $UO_2Cl_2 + H_2O$, aus.

Die Lösung des Uranylchlorids entsteht direkt, wenn man Uranylhydroxyd in Salzsäure auflöst, oder wenn man eine Lösung von Urantetrachlorid an der Luft oder mittelst Salpetersäure oxydirt.

Uranyldoppelchloride. Das Uranylchlorid vereinigt sich mit den Alkalichloriden durch Mischen äquivalenter Mengen der Componenten, Zusatz von Salzsäure zur Lösung und Eindampfen im Vacuum. Bisweilen tritt dabei allerdings eine gesonderte Krystallisation der einzelnen Salze ein; um dies zu vermeiden, muss man in die concentrirte Lösung einen Krystall des schon gebildeten Doppelsalzes bringen. Man erhält die Doppelchloride ferner durch Lösen der Alkaliuranate in Salzsäure.

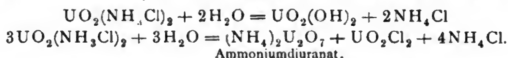
Kalium-Uranylchlorid, $UOCl_2 \cdot 2KCl + 2H_2O$. Um das Salz zu erhalten, ist ein Ueberschuss von Salzsäure erforderlich; aus einer Lösung der Verbindung in reinem Wasser krystallisiren beide Chloride gesondert aus. Das Doppelchlorid bildet grosse, gelbe, rhombische Tafeln mit grünlichem Reflex. Es ist löslich in Wasser und in Alkohol. Beim Erwärmen entweicht Wasser etwas über 100°; dann geht Chlorwasserstoff fort, und es bleibt Urandioxyd, welches in dem geschmolzenen Chlorkalium krystallisirt [Berzelius (44), Péligot (38)].

Natrium-Uranylchlorid, ein zerfliessliches, schwer krystallisirt zu erhaltendes Salz.

Ammonium-Uranylchlorid, $UOCl_2 \cdot 2NH_4Cl + 2H_2O$, bildet gut ausgebildete, äusserst hygroskopische Rhomboëder. Das Uranylchlorid bildet auch mit organischen Basen Doppelchloride.

Leitet man in eine ätherische Lösung von Uranylchlorid trockenes Ammoniakgas, so scheidet sich nach Regelsberger (47) ein voluminöser, gelber, flockiger Niederschlag ab, der aus Diammoniumuranylchlorid, $UO_2(NH_3Cl)_2$, besteht. Dasselbe bildet trocken ein amorphes, gelbes Pulver, welches noch 1 Mol. Aether enthält. Im Vacuum über Schwefelsäure entweicht dieser Aether fast vollständig. Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Diammoniumchlorid entsteht Triammoniumuranylchlorid, $UO_2 \begin{matrix} \diagup NH_3 \cdot NH_3Cl \\ \diagdown NH_3Cl \end{matrix}$. Bei der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf festes Uranylchlorid entsteht ein Gemisch der genannten Ammoniakverbindung mit Tetrammoniumuranylchlorid, $UO_2 \begin{matrix} \diagup NH_3 \cdot NH_3Cl \\ \diagdown NH_3 \cdot NH_3Cl \end{matrix}$, als orangerothes Pulver.

Das Diammoniumuranylchlorid zersetzt sich mit Wasser nach den Gleichungen:



$$UO_2(NH_3Cl)_2 + 2H_2O = UO_2(OH)_2 + 2NH_4Cl$$

$$3UO_2(NH_3Cl)_2 + 3H_2O = \underset{\text{Ammoniumdiuranat.}}{(NH_4)_2U_2O_7} + UO_2Cl_2 + 4NH_4Cl.$$

Durch Glühen des Chlorids bei Luftzutritt entsteht grünes Uranoxyd, U_3O_8, bei Luftabschluss Urandioxyd.

Urantribromid (Uransubbromür), UBr_3, entsteht, wenn man Urantetrabromid längere Zeit im Wasserstoffstrome erhitzt [Alibegoff (31)]. Es bildet dunkelbraune Nadeln, die beim Schmelzen dunkelgrün erscheinen und im Wasserstoffstrome nicht weiter reducirt werden. Der Körper ist sehr hygroskopisch und löst sich unter Zischen im Wasser. Die purpurrothe Lösung wird an der Luft grün, indem Uranosalz entsteht.

Urantetrabromid, UBr_4, entsteht nach Hermann (33), wenn ein Gemisch von Uranoxyd und Kohle, zweckmässig durch Glühen eines Gemisches von 1 Thl. Urandioxyd mit 6 Thln. Stärke erhalten, in durch trockne Kohlensäure zugeführtem Bromdampf erhitzt wird. Zimmermann (11) empfiehlt, grünes Uranoxyd, U_3O_8, mit Zucker auszuglühen und in einer Röhre mit vorgelegter Zuckerkohle

in trocknem Kohlensäurestrome, dann in mit Brom gesättigter Kohlensäure zu erhitzen und die Masse im Kohlensäurestrome erkalten zu lassen. Das Bromid setzt sich an den kälteren Theilen des Rohres als braune, pulverige Masse, an den heisseren Stellen in Form von Blättchen und Nadeln ab. Es ist ziemlich schwierig flüchtig. ZIMMERMANN hat die Dampfdichte bestimmt zu 19·46; die Formel UBr_4 verlangt 19·68. Das Tetrabromid zerfliesst an der Luft und giebt mit Wasser unter Zischen eine dunkelgrüne Lösung.

Gewässertes Urantetrabromid, $UBr_4 + 8H_2O$, wird erhalten, wenn man die wässrige Lösung des Tetrabromids oder die Lösung von Uranhydroxydul in Bromwasserstoffsäure über Schwefelsäure verdunsten lässt, wobei das Hydrat sich in grünen, sehr zerfliesslichen Krystallen ausscheidet. In der Wärme zersetzen sie sich in Bromwasserstoff und Urandioxyd; ebenso die Lösung beim Kochen (RAMMELSBERG).

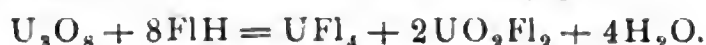
Uranpentabromid entsteht nach ZIMMERMANN nicht, wenn das Tetrabromid mit Brom im zugeschmolzenen Rohre auf 230° erhitzt wird.

Uranylbromid, UO_2Br_2. Es entsteht nach HERMANN bei der Darstellung des Tetrabromids durch Einwirkung von Brom auf Urandioxyd als gelbes, leicht flüchtiges Sublimat. Durch Auflösen von Urantrioxyd in Bromwasserstoffsäure [SENDTNER (45)] oder durch Erhitzen von Urandioxyd mit Brom und Wasser [BERTHELOT (46)] erhält man eine fast farblose Lösung, die beim Eindampfen gelb wird und dann flache, gelbe Nadeln von der Zusammensetzung $UO_2Br_2 + 7H_2O$ ausscheidet. Dieselben sind zerfliesslich und werden beim Erhitzen unter Wasserverlust orangegelb, verlieren bei stärkerem Erhitzen Bromwasserstoff, dann Brom und hinterlassen Urandioxyd.

Kalium-Uranylbromid, $UO_2Br_2 \cdot 2KBr + 2H_2O$. Dies Doppelsalz entsteht beim Auflösen von Kaliumuranat in Bromwasserstoffsäure; es bildet sehr zerfliessliche, grüne Tafeln (SENDTNER).

Ammonium-Uranylbromid, $UO_2Br_2 \cdot 2NH_4Br + 2H_2O$, in analoger Weise dargestellt, bildet gelbbraune, zerfliessliche Tafeln (SENDTNER).

Urantetrafluorid, UFl_4, entsteht nach BOLTON (47) durch Behandlung von grünem Uranoxyd, U_3O_8, mit Flusssäure unter starker Wärmeentwicklung als grünes Pulver, während Uranylfluorid in Lösung geht:



$$U_3O_8 + 8FlH = UFl_4 + 2UO_2Fl_2 + 4H_2O.$$

Aus der gelben Lösung scheidet sich beim Kochen noch mehr Urantetrafluorid aus; ebenso fällt es aus der Lösung von Urandioxyd in Fluorwasserstoffsäure, sowie in dichterer, besser auszuwaschender Form aus der Lösung von Uranylammoniumcarbonat oder Ammoniumuranat in Flusssäure beim Erhitzen mit Zinnchlorür:



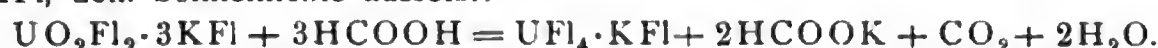
$$UO_2Fl_2 + 2HFl + 2HCl + SnCl_2 = UFl_4 + SnCl_4 + 2H_2O.$$

Das Urantetrafluorid bildet ein grünes Pulver, unlöslich in Wasser und in Säuren. Mit Natronlauge erhitzt, geht es in Urandioxyd über. Auch beim Erhitzen an der Luft bildet es Uranoxydul. Beim Glühen desselben im Wasserstoffstrom entweicht Fluorwasserstoff, und es bleibt ein rothbraunes Pulver zurück.

DITTE (48) macht diesen widersprechende Angaben. Nach ihm erhält man durch Lösen von grünem Uranoxyd, U_3O_8, in Flusssäure, Abdampfen der Lösung und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser als grünen, unlöslichen Körper Uranylfluorid, UO_2Fl_2, während aus der gelben Lösung Krystalle der Verbindung $UFl_6 \cdot 2HFl$ erhalten werden.

Gewässertes Urantetrafluorid wird nach BOLTON aus Urantetrachlorid und Fluorwasserstoffsäure als grüner Niederschlag erhalten, der, bei 100° getrocknet, die Zusammensetzung $UFl_4 + H_2O$ hat.

Kalium-Uranofluorid, $UFl_4 \cdot KFl$, entsteht nach BOLTON, wenn man ein Gemisch von Ameisensäure oder Oxalsäure und Kalium-Uranylfluorid, $UO_2Fl_2 \cdot 3KFl$, dem Sonnenlichte aussetzt:



$$UO_2Fl_2 \cdot 3KFl + 3HCOOH = UFl_4 \cdot KFl + 2HCOOK + CO_2 + 2H_2O.$$

Es ist ein grünes Pulver, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in concentrirter Salzsäure. Schwefelsäure zersetzt das Salz unter Entwicklung von Fluorwasserstoff. Durch Erhitzen bei Luftzutritt zerfällt es in Fluorkalium, Fluorwasserstoff und Urandioxyd (?); in höherer Temperatur bildet sich Fluorwasserstoff und Kaliumuranat; im Wasserstoffstrom erhitzt, entwickelt es Fluorwasserstoff, und es bleibt eine röthliche Masse, die in Wasser unlöslich, löslich in Salpetersäure ist [BOLTON (47).]

Natrium-Uranofluorid, $HFl_4 \cdot NaFl$, zeigt ähnliche Eigenschaften wie das vorhergehende Salz.

Uranhexafluorid-Fluorwasserstoff, $UFl_6 \cdot 2HFl$. Wenn man grünes Uranoxyd mit concentrirter Flusssäure behandelt, so tritt bei 50° eine lebhafte Einwirkung ein. Unter schwacher Gasentwicklung und Bildung eines grünen Schaumes entsteht eine grünlich-gelbe Lösung und ein äusserst feines und leichtes grünes Pulver von Uranylfluorid. Wenn das grüne Oxyd vollständig umgewandelt ist, so verdampft man vorsichtig zur Trockne, um die überschüssige Fluorwasserstoffsäure zu verjagen. Man behandelt den Rückstand mit Wasser und filtrirt. Aus der gelben Lösung erhält man bei langsamem Verdunsten kleine Krystalle, welche, bei 120° getrocknet, die Zusammensetzung $UFl_6 \cdot 8HFl$ haben [DITTE (48)].

Uranhexafluorid, UFl_6. Das oben genannte Fluorhydrat schmilzt beim Erhitzen im geschlossenen Tiegel zu einer gelben Flüssigkeit, entwickelt dann Fluorwasserstoff, indem sich einige weisse Krystallnadeln bilden. Beim Schmelzen im offenen Tiegel wird das Fluorid durch den Sauerstoff der Luft zersetzt. Während der Operation enthält der Tiegel eine gewisse Menge krystallisirtes Urandioxyd und neutrales Uranhexafluorid. Letzteres ist sehr löslich in Wasser und kann dadurch von dem Dioxyd getrennt werden (DITTE).

Uranoxyfluorid, $UOFl_4$, entsteht durch Einwirkung der Wärme auf Uranylfluorid. Letzteres schmilzt im bedeckten Tiegel bei Glühhitze und entlässt dabei dichte, weisse Dämpfe. Diese condensiren sich an den kälteren Theilen des Tiegelrandes zu fast weissen und durchsichtigen Nadeln, während schwarze Krystalle von Urandioxyd zurückbleiben. Die weisse Masse, $UOFl_4$, ist äusserst löslich in Wasser mit gelber Farbe. Das Oxyfluorid schmilzt und verflüchtigt sich bei Glühtemperatur. Der Sauerstoff der Luft zerstört sofort die weissen Dämpfe und bildet schwarzes Urandioxyd. Die Zersetzung soll in folgender Weise erfolgen:



$$2UO_2Fl_2 = UOFl_4 + UO_2 + O.$$

Uranoxyfluorid-Fluorkalium. Grünes Uranoxyd, U_3O_8, löst sich in schmelzendem Fluorwasserstoff-Fluorkalium. Die beim Erstarren undurchsichtig werdende gelbe Masse giebt an warmes Wasser Fluorkalium ab, während ein gelbes Krystallpulver zurückbleibt, welches nach Entfernung des freien Fluorkaliums in Wasser löslich ist. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich gelbe Krystalle aus, welche bald $2(UOFl_4 \cdot 4KFl) + 3H_2O$, bald $UOFl_4 \cdot 4KFl + 3H_2O$ zusammengesetzt sind.

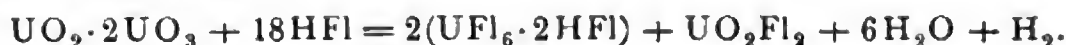
Dies Doppelfluorid erhält man auch durch Neutralisiren einer Lösung von Uranhexafluoridfluorhydrat mit Kalihydrat, wobei sich zunächst Fluorkalium ausscheidet, dann das Doppelfluorid in schönen Krystallen.

Werden diese in Fluorkaliumlösung aufgelöst, so erhält man durch Verdunsten bei 50—55° gelbe, durchsichtige Krystalle von der Zusammensetzung $UOFl_4 \cdot 4KFl + H_2O$. Dieses Salz giebt beim Erhitzen sein Krystallwasser ab und schmilzt ohne Zersetzung zu einem gelben Liquidum, welches beim Erstarren orangegelb wird. Es ist in Fluorkaliumlösung weit weniger löslich als in reinem Wasser [Ditte (48)].

Uranoxyfluorid-Fluorrubidium, $UOFl_4 \cdot 4RbFl + 6H_2O$, entsteht in ähnlicher Weise wie das Kaliumdoppelfluorid aus grünem Uranoxyd und Rubidiumfluoridfluorhydrat. Es bildet gelbe Krystalle (Ditte).

Nach Smithells (49) existiren diese Doppelfluoride nicht.

Uranylfluorid, UO_2Fl_2, ist nach Ditte das bei der Einwirkung von Flusssäure auf grünes Uranoxyd entstehende leichte grüne Pulver. Dasselbe ist schwierig auszuwaschen, da es die Poren des Filters verstopft. Dies angebliche Uranylfluorid ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in verdünnten Säuren, in diesen leicht löslich nach Zusatz von Salpetersäure. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom entweicht Fluorwasserstoff, und es bleibt krystallisirtes Urandioxyd zurück. Beim Glühen unter Luftabschluss entsteht das Oxyfluorid $UOFl_4$ neben Urandioxyd. Die Zersetzung des Uranoxyduloxyds durch Fluorwasserstoff würde also in folgendem Sinn erfolgen:



$$UO_2 \cdot 2UO_3 + 18HFl = 2(UFl_6 \cdot 2HFl) + UO_2Fl_2 + 6H_2O + H_2.$$

Smithells (49) kann diese von Ditte gemachten Angaben nicht bestätigen. Nach ihm wirkt Fluorwasserstoff auf das grüne Oxyd U_3O_8 ohne Entwicklung von Wasserstoff ein, und das entstehende grüne Pulver ist nicht Uranylfluorid, UO_2Fl_2, sondern Urantetrafluorid. Die gelbe Lösung dagegen hinterlässt beim Eindampfen β-Uranylfluorid, UO_2Fl_2, als gelbe, amorphe Masse.

Eine andere Modifikation derselben Körper, das α-Uranylfluorid, UO_2Fl_2, wird durch Erhitzen von Urantetrafluorid im bedeckten Platintiegel als weisses, krystallinisches Sublimat erhalten. Dasselbe ist sehr hygroskopisch und giebt mit Wasser eine gelbe Lösung. Beim Erhitzen an der Luft geht der Körper in grünes Oxyd, U_3O_8, über.

Kalium-Uranylfluorid, $UO_2Fl_2 \cdot 4KFl$. Wenn man grünes Uranoxyd mit Fluorkalium erhitzt, indem man zur Aufrechterhaltung der Neutralität des Fluorids etwas Kaliumcarbonat zusetzt, so verwandelt sich das Oxyd alsbald in durchsichtige, gelbe, hexagonale Blättchen von obiger Zusammensetzung. Dieselben sind in kaltem und heissem Wasser unlöslich (Ditte). Derselbe Körper soll entstehen, wenn man grünes Uranoxyd mit saurem Fluorkalium behandelt und zu der Schmelze von Uranoxyfluorid-Fluorkalium kohlensaures Kalium bis zur Alkalität setzt. Die Krystalle ertragen Rothgluth und lösen sich leicht in verdünnten Säuren. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom werden sie kaum verändert; sind sie aber mit Salmiak gemischt, so bildet sich Chlorkalium und Urandioxyd (Ditte).

Nach Smithells enthält dieser Körper kein Fluor, sondern ist nichts anderes als Kaliumuranat.

Kalium-Uranylfluorid, $UO_2Fl_2 \cdot 3KFl$, wird durch Fluorkalium aus Uranylnitrat gefällt als citronengelber, krystallinischer Niederschlag, welcher aus

heissem Wasser umkrystallirt werden kann. Derselbe Körper entsteht durch Auflösen von Kaliumdiuranat in einem Gemisch von Flusssäure und Fluorkalium.

Die durch langsame Verdunstung einer Lösung erhaltenen Krystalle des Doppelfluorids gehören nach v. LANG dem monoklinischen System an. Ammoniak fällt aus der Lösung des Salzes Ammoniumuranat. Wird die Lösung mit Ameisensäure oder Oxalsäure gemischt und dem Lichte ausgesetzt, so tritt Reduction ein, und es bildet sich Kalium-Uranofluorid. Mit Soda geschmolzen, giebt das Doppelfluorid Fluornatrium und Natriumuranat; beim Erhitzen desselben im Wasserstoffstrom entsteht Urandioxyd und Fluorkalium [BOLTON (47)].

BAKER (50) beschreibt drei Arten des Kalium-Uranylfluorids. Das Salz $UO_2Fl_2 \cdot 3KFl$ scheidet sich aus einer Lösung in Fluorkalium in gelben, octaëdrischen Krystallen ab. Das im triklinen System krystallisirende Salz, $2UO_2Fl_2 \cdot 5KFl$, wird beim Umkrystallisiren des Körpers aus reinem Wasser oder solchem, welches nur wenig saures Kaliumfluorid enthält, gewonnen. Grössere Krystalle, hexagonale Tafeln, zeigen Fluorescenz. Ihr Vol.-Gew. bei 20° ist 4·379. Eine monokline Modifikation, $2UO_2Fl_2 \cdot 3KFl + 2N_2O$, wird durch Umkrystallisiren des Salzes aus Wasser, welches etwas Urannitrat enthält, dargestellt. Sein Vol.-Gew. bei 20° ist 4·108.

Natrium-Uranylfluorid. DITTE beschreibt das Salz, $UO_2Fl_2 \cdot 4KFl$, welches dem entsprechenden Kaliumsalz gleicht, nach SMITHELLS aber nicht existirt.

Das Salz $UO_2Fl_2 \cdot NaFl + 2H_2O$ entsteht nach BOLTON durch Eindampfen eines Lösungsgemisches von Fluornatrium und Uranylnitrat oder durch Verdunsten einer Lösung von Natriumuranat in Fluorwasserstoffsäure. Es bildet rhombische, verwitternde Prismen, welche beim Glühen Natriumuranat geben. Aus ihrer Lösung in Wasser krystallisirt beim Concentriren das Fluornatrium für sich.

Ammonium-Uranylfluorid, $UO_2Fl_2 . 3NH_4Fl$, entsteht nach BOLTON durch Auflösen von Ammoniumuranat in Flussäure oder durch Einwirkung überschüssigen Fluorammoniums auf Uranylnitrat. Es scheidet sich in kleinen Krystallen aus, die nach BAKER quadratisch sind; löslich in Wasser, wenig löslich in Flusssäure, unlöslich in Alkohol; giebt beim Glühen grünes Uranoxyduloxyd, U_3O_8.

Rubidium-Uranylfluorid, $UO_2Fl_2 \cdot 4RbFl$, von DITTE wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt, orangefarbene, in Wasser unlösliche Krystalle. Existenz zweifelhaft.

Lithium-Uranylfluorid, $UO_2Fl_2 \cdot 4LiFl$, und Thallium-Uranylfluorid sind gleichfalls von DITTE dargestellt, nach SMITHELLS aber mit Uranaten verwechselt worden.

Barium-Uranylfluorid, $2UO_2Fl_2 \cdot 3BaFl_2 + 2H_2O$, wird durch Chlorbarium aus einer Lösung des Kaliumdoppelsalzes, $UO_2Fl_2 \cdot 3KFl$, als voluminöser citronengelber Niederschlag gefällt; unlöslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren (BOLTON).

Stickstofffuran. Wenn Urantetrachlorid in trocknem Ammoniakgas erhitzt wird, so entsteht ein Körper, den RAMMELSBERG (41) für Urantrichlorid angesehen hat. Nach UHRLAUB (15) entsteht durch längeres Glühen des mit Salmiak gemengten Urantetrachlorids im Ammoniakstrome ein Gemisch eines grauen und schwarzen Körpers, von welchem der eine die Zusammensetzung U_3N_4 hat. Auch das nach WÖHLER (20) durch Auflösen von Ammoniumuranat in Salzsäure, Versetzen mit Salmiak und Kochsalz, Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes erhaltene Urandioxyd ist nach UHRLAUB stickstoffhaltig; nach HILLEBRAND (89) ist dies nicht der Fall.

Salze der Sauerstoffsäuren.

Die Urandioxyd- oder Uranosalze sind grün. Von dem Sauerstoff der Luft werden sie sehr leicht zu Uranylsalzen oxydirt.

Uranosulfat, $U(SO_4)_2 + 4H_2O$. Dies Salz entsteht nach PÉLIGOT, wenn man Schwefelsäure in eine concentrirte Lösung von Urantetrachlorid giesst. Nach Verjagen der Salzsäure bleibt eine gelatinöse, grünliche Masse, die man etwas eintrocknen lässt. Man löst dann in Wasser, und die grüne Lösung scheidet beim Eindampfen das Sulfat in rhombischen Prismen aus.

Nach EBELMEN behandelt man grünes Uranoxyd, U_3O_8, mit concentrirter Schwefelsäure. Nach Zusatz von Wasser und Verdunsten der Lösung im Vacuum scheiden sich bald, besonders bei Gegenwart von viel Säure, grüne Krystalle aus. Hierbei befindet sich auch Uranylsulfat in Lösung. Das grüne Oxyd verhält sich, als wenn seine Componenten UO_2 und UO_3 gesondert vorhanden wären. Um das Uranylsulfat zu beseitigen, setzt EBELMEN der schwefelsauren Lösung Wasser und Alkohol zu und setzt die Lösung in einer verschlossenen Flasche dem Sonnenlichte aus. Unter diesen Umständen wird das Urantrioxyd durch den Alkohol, welcher in Aldehyd übergeht, reducirt. Allmählich scheiden sich dann Krystalle des grünen Uranosulfats aus.

Das Uranosulfat ist an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Es verliert schwierig sein Krystallwasser; noch bei 230° enthält es Wasser. Beim Erhitzen an der Luft geht es unter Abgabe von Schwefelsäure in Uranylsulfat über. Es löst sich leicht in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure, sehr wenig in den concentrirten Säuren. In wässriger Lösung dissociirt das Salz. Die Flüssigkeit wird milchig, nimmt deutlich saure Reaction an und scheidet ein basisches Salz aus. Es genügt, die Lösung zu concentriren, um wiederum Krystalle des neutralen Sulfats zu erhalten.

Basisches Uranosulfat, $U(SO_4)_2 \cdot UO_2 + 2H_2O$ oder $U(OH)_2SO_4 + H_2O$, entsteht, wenn man das neutrale Sulfat mit viel Wasser behandelt. Es bildet dann ein hellgrünes Pulver. Wenn man grünes Uranoxyd, U_3O_8, mit Schwefelsäure behandelt, die überschüssige Säure verjagt und die Masse mit Wasser aufnimmt, so erhält man eine grüne Lösung, welche beim Erhitzen grüne Flocken des basischen Sulfats ausscheidet, die beim Erkalten der Flüssigkeit sich wieder auflösen. Die Lösung enthält in der That Uranosulfat und freie Schwefelsäure, letztere aber nicht in hinreichender Menge, um die Dissociation des Salzes durch Wasser bei gesteigerter Temperatur zu verhindern.

Wenn man eine Lösung von Uranylsulfat in schwachem Alkohol dem Sonnenlichte aussetzt, so entfärbt sich die Flüssigkeit vollständig, indem sich Aldehyd bildet und das basische Sulfat als hellgrünes Pulver ausfällt.

Bei andauerndem Kochen der wässrigen Lösung wird diese sauer und enthält kein Uran mehr, indem sich ein schwarzer Körper ausscheidet (EBELMEN).

Kalium-Uranosulfat, $U(SO_4)_2 \cdot K_2SO_4 + H_2O$, scheidet sich beim Verdunsten der gemischten Lösungen der Componenten in grünen Krystallkrusten aus, welche in Wasser sehr wenig löslich sind. Beim Erhitzen giebt das Salz schweflige und Schwefelsäure aus, indem sich etwas Kaliumuranat bildet.

Ammonium-Uranosulfat, $U(SO_4)_2 2(NH_4)_2SO_4$, bildet kleine, grüne, concentrisch gruppirte Nadeln, die in Wasser löslicher als das Kalium-Doppelsalz sind. Die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen und scheidet basisches Uranosulfat aus [RAMMELSBERG (28)].

Basisches Uranosulfit, $U(SO_3)_2 \cdot UO_2 + 2H_2O$ oder $U(OH)_2SO_3 + H_2O$. Dies basische Salz bildet sich beim Mischen einer neutralen Alkalisulfitlösung mit Urantetrachlorid, wobei schweflige Säure frei wird. Das Salz ist in wässriger, schwefliger Säure schwer löslich; es löst sich in verdünnten Säuren. Beim Erhitzen unter Luftabschluss verliert es schweflige Säure und geht in Urandioxyd über [RAMMELSBERG, RÖHRIG (31)].

Basische Uranodithionate werden aus einer Lösung von Urantetrachlorid durch Natriumdithionat als graue bis graugrüne Niederschläge gefällt. KRÜSS (92) beschreibt die Salze $6UO_2 \cdot S_2O_5 + 10H_2O$; $7UO_2 \cdot S_2O_5 + 8H_2O$ und $8UO_2 \cdot S_2O_5 + 21H_2O$.

Uranonitrat entsteht, wenn man eine Lösung von Silbernitrat mit Uranhydroxydul behandelt (vergl. pag. 418). In der so entstehenden grünen Lösung wird das Silberoxyd sofort reducirt, und es entsteht Uranylnitrat.

Uranoperchlorat. Durch Lösen von Uranohydroxyd in Ueberchlorsäuren erhält man eine dunkelgrüne Lösung, die sich zu einer dickflüssigen Masse concentriren lässt. Beim Erhitzen wird die Lösung gelb, indem auf Kosten der Säure das Oxydul höher oxydirt wird.

Mit Chlorsäure erfolgt ein analoges Resultat. Beim Eindampfen der Lösung wird Chlor frei und Chlorid gebildet.

Jodsäure und Ueberjodsäure erzeugen in Urantetrachloridlösung graugrüne Niederschläge, welche sich rasch durch Oxydation in gelblich-weisses Uranylsalz verwandeln (RAMMELSBERG).

Uranophosphate. Natriumphosphat fällt aus einer Lösung von Urantetra chlorid gelatinöses, grünes Uranoorthophosphat, $U(PO_4H)_2 + 2H_2O$. Das Salz ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Concentrirte Salzsäure löst eine geringe Menge, welche durch Wasser wieder ausgefallt wird. Ammoniak wirkt nicht ein; Alkalilauge aber verbindet sich mit der Phosphorsäure [RAMMELSBERG (28); CHASTAING (65)].

Uranometaphosphat. Natriummetaphosphat giebt mit überschüssiger, warmer Urantetrachloridlösung das Salz $(UO)_3(P_2O_5)_2 + 3H_2O$. Wenn das Metaphosphat dagegen im Ueberschuss ist, so fällt das Salz $UO(PO_3)_2 + 3H_2O$ aus.

Uranopyrophosphat, $UP_2O_7 + 3H_2O$, wird durch Natriumpyrophosphat aus Urantetrachlorid gefällt. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist gleich der des Orthophosphats.

Uranoarseniat, $U(AsO_4H)_2 + 3H_2O$, wird durch Natriumarseniat aus Urantetrachlorid als grüner Niederschlag gefällt. Derselbe ist leicht löslich in Salzsäure. Aus der Lösung wird durch Ammoniak ein voluminöser, grau-grüner Niederschlag von basischem Salz gefällt; Kalilauge zersetzt das Salz (RAMMELSBERG).

Uranocarbonat. Wenn man Urantetrachlorid mit Alkalicarbonat versetzt, so entwickelt sich Kohlensäure und es scheidet sich Uranhydroxydul aus. Mit Uranosulfat erhält man eine Fällung von basischem Uranosulfat. Uranhydroxydul löst sich in geringem Maasse in Alkalicarbonat, ohne eine grüne Lösung zugeben, und scheidet sich wieder aus, sobald die Lösung nicht mehr mit Kohlensäure gesättigt ist.

Uranoborat wird als grauer Niederschlag mit Alkaliborat aus Uranosalzlösung gefällt. Beim Auswaschen geht die Säure fort, und es bleibt Uranohydroxydul zurück (RAMMELSBERG).

II. Uranylsalze.

Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$. Dies Salz wird gewöhnlich bei der Aufarbeitung der Uranerze dargestellt (vergl. pag. 411). Aus seiner wässrigen Lösung krystallisirt das Salz in grossen, gelben, grünlich schillernden Tafeln des rhombischen Systems. Sie haben das Vol.-Gew. 2·807 (BÖDEKER) und schmelzen bei 59·5° im Krystallwasser, welches bei 118° fortgeht [ORDWAY (52)]; bei weiterem Erhitzen entsteht ein basisches Salz, schliesslich grünes Oxyd U_3O_8. Das Nitrat ist löslich in Wasser, welches bei 18° sein doppeltes Gewicht auflöst; wasserfreier Alkohol löst das 3½fache. Die alkoholische Lösung zersetzt sich beim Sieden; es scheidet sich ein gelber Körper von wechselnder Zusammensetzung aus, und es entwickelt sich Aldehyd. Aether löst das Salz leicht auf; die gelbe Lösung wird im Sonnenlichte reducirt, es scheidet sich grünes Oxyd aus, und die Lösung wird selbst grün. Bei langsamem Verdunsten der alkoholischen oder ätherischen Lösung erhält man das Salz in schönen Krystallen (BUCHHOLZ, MALAGUTI).

Dies Hydrat verliert im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur die Hälfte seines Krystallwassers und geht über in das Salz $UO_2(NO_3)_2 + 3H_2O$. Letzteres Hydrat entsteht auch, wenn das geschmolzene Salz in heisser Salpetersäure gelöst wird, worauf es beim Erkalten auskrystallisirt. Man erhält es auch durch Umkrystallisiren des Salzes mit $6H_2O$ aus einem grossen Ueberschuss Salpetersäure. Das Hydrat mit $3H_2O$ bildet gelbe, fluorescirende Nadeln, welche im Vacuum nicht verwittern, aber Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und dabei zu Staub zerfallen. 100 Thle. Salpetersäurehydrat lösen 39 Thle des Salzes bei 14°. Es schmilzt bei 120° [SCHULTZ-SELLACK (53)].

Beim Erhitzen geht das Salz zunächst in eine gelbe, durchsichtige Masse über, welche das Salz $UO_2(NO_3)_2 + H_2O$ bildet.

Bei weiterem Erhitzen des geschmolzenen Nitrats mit $7H_2O$ gehen Wasser und saure Dämpfe fort. Wenn man mit Erhitzen aufhört, sobald eine grünliche Färbung der Masse auftritt, so hat man einen orangefarbenen Rückstand, der nach dem Auswaschen der löslichen Theile die Zusammensetzung eines basischen Nitrats, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2UO_3$, zeigt.

Uranylchlorat, $UO_2(ClO_3)_2 + xH_2O$, entsteht durch Zersetzung von Uranylsulfat und Bariumchlorat. Nach dem Einengen der Lösung im Vacuum zur Syrupconsistenz scheiden sich gelbe, zerfliessliche Krystalle des Chlorats aus. Bei geringer Temperaturerhöhung zersetzen sie sich, indem grünes Uranoxyduloxyd zurückbleibt.

Uranylbromat wird auf analoge Weise dargestellt. Wenn der Rückstand wiederholt gelöst und die Lösung wieder verdunstet wird, so erhält man ein gelbes Salz, welches nach RAMMELSBERG (54) annähernd die Zusammensetzung $4UO_3 \cdot 3Br_2O_5 + 16H_2O$ hat.

Uranyljodat, $UO_2(JO_3)_2$. Nach Vermischen der heissen, gesättigten Lösungen von Uranylnitrat und Natriumjodat in Gegenwart einer grossen Menge Salpetersäure scheiden sich aus der auf etwa 60° gehaltenen Flüssigkeit alsbald gelbe, glänzende, strahlig angeordnete Prismen des Jodats aus. Dasselbe Salz entsteht nach DITTE, wenn man eine neutrale, kalte Lösung von Uranylnitrat mit Jodsäure oder einem Alkalijodat behandelt. Der entstandene sehr leichte, hellgelbe Niederschlag verwandelt sich nach einiger Zeit in sehr kleine Nadeln, die sich radial um ein Centrum gruppiren.

Das Uranyljodat ist an der Luft unveränderlich. Das kalt gefällte Salz löst sich leicht in Salpetersäure und in Phosphorsäure, aus welchen Lösungen es sich beim Verdunsten in sehr kleinen Krystallen absetzt. Das bei 100° gefällte Salz ist in den Säuren unlöslich. Salzsäure greift es bei Temperaturen über 40° an unter Entwicklung von Chlor. Oberhalb 250° wird das Uranyljodat zersetzt in Jod, Sauerstoff und Uranoxyd.

RAMMELSBERG (55) beschreibt das in der Kälte ausgefällte Salz, $UO_2(JO_3)_2 + 5H_2O$, als weissen, voluminösen Niederschlag, der in Salpetersäure löslich ist.

Uranylsulfit, $UO_2 \cdot SO_3 + 3H_2O$, scheidet sich nach MUSPRATT (56) als hellgelber flockiger Niederschlag aus, wenn man eine Lösung von neutralem Ammoniumsulfit in Uranylnitratlösung giesst. REMELÉ (57) hat auf diese Weise das Salz $UO_2JO_3 + 2H_2O$ in glänzenden Krystallen erhalten. Nach ihm ist das Salz indessen stets mit etwas Ammoniumuranat vermischt.

Wenn man Schwefligsäuregas in Wasser leitet, in welchem Urantrioxyd suspendirt ist, so entsteht eine gelbe Lösung, die bei freiwilligem Verdunsten das Salz $UO_2SO_3 + 4H_2O$ in kleinen, gelben Prismen absetzt [GIRARD (58)]. Nach RÖHRIG (51) entsteht dasselbe Salz durch Behandlung von Uranylacetat mit schwefliger Säure.

Das Uranylsulfit ist luftbeständig, unlöslich in Wasser und in Alkalisufiten, aber löslich in wässriger oder alkoholischer Lösung von schwefliger Säure, aus welcher Lösung es beim Kochen wieder ausfällt. Es zersetzt sich in der Hitze unter Zurücklassung von grünem Uranoxyd.

Wenn man schweflige Säure in Wasser leitet, welches Ammoniumuranat suspendirt enthält, so löst dieses sich auf, und aus der Lösung scheiden sich zwei Salze aus, das neutrale Sulfit und ein basisches Sulfit, letzteres in kleinen körnigen Krystallen. Dies Salz entsteht nach BERTHIER auch durch Kochen einer Uranylsalzlösung mit Ammoniumsulfit. Flüssiges Schweteldioxyd wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Uranylhydrat nicht ein.

Basisches Kalium-Uranylsulfit, $UO_2SO_3 \cdot K_2SO_3 \cdot UO_2(OH)_2$ oder $UO_2 \cdot KO \cdot SO_3H$, entsteht nach SCHELLER (59), wenn man zu der durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Urantrioxyd erhaltenen Lösung Kaliumsulfit setzt. Der gelbe krystallinische Niederschlag ist unlöslich in Wasser und wird durch Wärmeeinwirkung zersetzt.

In ähnlicher Weise entstehen das entsprechende Ammoniumdoppelsulfit und das Natriumdoppelsulfit, welch letzteres in Wasser etwas löslich ist.

Uranylselenit, $UO_2 \cdot SeO_3 + 2H_2O$, bildet, wie das Sulfit dargestellt, ein citrongelbes Pulver, welches beim Erhitzen Wasser und selenige Säure ausgiebt und grünes Uranoxyd als Rückstand hinterlässt [NILSON (60)].

Saures Uranylselenit. Wenn man das neutrale Salz mit wässriger seleniger Saure bei 60° behandelt, so entsteht nach NILSON (60) das Salz $3UO_2SeO_3 \cdot 2SeO_2 + 9H_2O$, welches bei 100° 8 Mol. Wasser verliert, und das Salz $3UO_2 SeO_3 \cdot 2SeO_2 + 7H_2O$, welches bei 100° 6 Mol. Wasser verliert. Beide Salze sind gelbe Krystallpulver.

Das Salz $UO_2SeO_3 \cdot SeO_2 + H_2O$ oder $UO_2(SeO_3H)_2$, bildet sich nach SENDTNER (45) durch Eintragen von Urantrioxyd oder von Uranoxychlorid in eine kochende wässrige Lösung von seleniger Säure in citrongelben Prismen.

Die Doppelselenite, $UO_2SeO_3 \cdot K_2SeO_3$ und $UO_2SeO_3 \cdot (NH_4)_2SeO_3$, sind ebenfalls von SENDTNER dargestellt worden.

Uranylsulfat, $UO_2 \cdot SO_4 + 3H_2O$. Das gewässerte neutrale Sulfat wurde von EBELMEN (13) durch Behandlung des reinen krystallisirten Uranylnitrats mit Schwefelsäure, Abrauchen der überschüssigen Säure und Krystallisation aus Wasser gewonnen. Beim Eindampfen der Lösung bis zur Syrupdicke bilden sich erst nach längerer Zeit Krystalle.

Das Sulfat entsteht ferner durch Behandlung des Urantrioxyds mit Schwefelsäure oder des grünen Uranoxyduloxyds mit Schwefelsäure und Salpetersäure.

Das Sulfat verwittert allmählich an der Luft. Bei 100° oder im trocknen Vacuum verliert es $\frac{2}{3}$ seines Krystallwassers und geht über in $UO_2SO_4 + H_2O$, welches Salz an der Luft wieder 2 Mol. Wasser aufnimmt. Wenn man auf das verwitterte Salz Wasser tropfenweise fallen lässt, so vollzieht sich die Verbindung unter starker Wärmeentwicklung und Zischen. Das einfach gewässerte Sulfat verliert erst bei 150° Wasser; bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Hinterlassung von grünem Uranoxyd. Im Wasserstoffstrome erhitzt, giebt es zunächst Wasser und schweflige Säure aus, dann Schwefelwasserstoff und Schwefel, und es bleibt reines Urandioxyd zurück.

100 Thle. Wasser lösen bei 22° 216 Thle. gewässertes Uranylsulfat und 360 Thle. bei Siedetemperatur. Das Sulfat löst sich auch in Alkohol; die Lösung wird durch Einwirkung des Sonnenlichtes reducirt.

Ein natürlich vorkommendes hydratisches Uransulfat ist der Johannit, welcher bei Joachimsthal und bei Johann-Georgenstadt vorkommt. Es enthält 5 $\frac{0}{0}$ Wasser und 5 bis 6 $\frac{0}{0}$ Kupfer und bildet kleine, glänzende, smaragdgrüne Prismen des triklinischen Systems von der Härte 2—2·5 und dem Vol.-Gew. 3·19.

Der Zippeït ist ein andres gewässertes Uranylsulfat, welches bei Joachimsthal vorkommt. Die kleinen Nadeln oder verfilzten Krystallkrusten sind schwefelgelb bis orange von der Härte 3.

Wasserfreies Uranylsulfat, $UO_2 \cdot SO_4$, erhält man in bernsteingelben, nicht fluorescirenden Krystallen, wenn man das Hydrat aus concentrirter Schwefelsäure krystallisiren lässt. Das Salz löst sich langsam, aber reichlich in Wasser und zieht Feuchtigkeit aus der Luft an [SCHULTZ-SELLACK (61)].

Uranyldisulfat, $UO_2 \cdot (SO_2)_2O_3 + H_2O$ oder $UO_2(SO_4H)_2$. Wenn man wasserfreies neutrales Sulfat in heisser concentrirter Schwefelsäure auflöst, so scheidet sich bei Erkalten ein zerfliessliches Salz aus, das, auf porösem Porcellan längere Zeit dem Vacuum ausgesetzt, die obige Zusammensetzung zeigt (PÉLIGOT). Es bildet lebhaft grüne, kleine, zu Gruppen vereinigte Nadeln, SCHULTZ-SELLACK hat das Salz in schönen gelbgrünen und fluorescirenden Krystallen durch Verdampfen einer Lösung von Uranylsulfat in mässig concentrirter Schwefelsäure bei 200° erhalten.

Das wasserfreie Uranyldisulfat, $UO_2 \cdot S_2O_7$, scheidet sich aus der Lösung des neutralen Sulfats in concentrirter Schwefelsäure, wenn man Schwefelsäureanhydrid zusetzt, in kleinen gelben Krystallen aus. Darauf treten die Nadeln des gewässerten Disulfats auf. Das Salz ist äusserst hygroskopisch (SCHULTZ-SELLACK).

Basisches Uranylsulfat, $3UO_3 \cdot SO_3$, entsteht nach ORDWAY (52) in Lösung durch Zusatz von Bariumcarbonat zu einer Lösung des neutralen Sulfats.

Durch Erhitzen einer 3proc. Lösung des neutralen Sulfats auf 250° scheidet sich das Salz $3UO_3 \cdot SO_3 + 2H_2O$ in microskopischen, citrongelben Krystallen aus; erhitzt man aber eine 25proc. Lösung auf dieselbe Temperatur, so erfolgen graugelbe Krystalle des basischen Sulfats $4UO_3 \cdot SO_3 + 7H_2O$ [ATHANASESCO (91)].

Einige basische Uranylsulfate kommen in der Natur vor.

Der Uranoker von Joachimsthal, der als schuppige gelbe Masse als Uebergang auf andere Uranmineralien vorkommt, hat die Zusammensetzung $3UO_2 \cdot SO_3 + 14H_2O$.

Voglianit ist ein anderes bei Joachimsthal vorkommendes basisches Uranylsulfat, welches einen erdigen pistaziengrünen oder grasgrünen Anflug auf anderen Mineralien bildet.

Der Uranochalcit ist ein kupfer- und kalkhaltiges basisches Urano- und Uranylsulfat von Joachimsthal, welches grasgrüne zugespitzte Krystalle von der Härte 2 bis 2·5 bildet.

Kalium-Uranylsulfat, $UO_2SO_4 \cdot K_2SO_4 + 2H_2O$, wird durch Krystallisation aus einem Lösungsgemisch der Bestandtheile als citrongelbes, an der Luft beständiges Salz in undeutlich krystallisirten Massen gewonnen (Ebelmen). Bei 22° lösen 100 Thle. Wasser 11 Thle. Salz, bei 100° 196 Thle. In der Hitze verliert das Salz sein Krystallwasser und schmilzt beim Glühen ohne Zersetzung zu einer graugelben Masse.

Natrium-Uranylsulfat, $UO_2SO_4 \cdot Na_2SO_4 + 5H_2O$, wird wie das vorige Salz dargestellt. Es verliert sehr leicht 1 Mol. Wasser; bei 150° enthält es nur noch 1 Mol. Wasser, welches bei 250 bis 290° fortgeht.

Rubidium-Uranylsulfat, $UO_2SO_4 \cdot Rb_2SO_4 + 2H_2O$, gleicht dem Kaliumdoppelsalz.

Thallo-Uranylsulfat, $UO_2SO_4 \cdot Tl_2SO_4 + 3H_2O$, wie das Kaliumsalz erhalten, giebt sein Krystallwasser bei 100° vollständig ab.

Ammonium-Uranylsulfat, $UO_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$, krystallisirt aus dem Lösungsgemisch in kleinen, schrägen Prismen. Es verliert das Krystallwasser bei 100° allmählich.

Ein anderes Doppelsulfat, $2UO_2SO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$, entsteht durch Erhitzen des vorhergehenden gut getrockneten Salzes auf etwa 325°. Man kann das Salz bis zur dunklen Rothgluth erhitzen, ohne dass Zersetzung eintritt.

Magnesium-Uranylsulfat, $UO_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 4H_2O$ oder $+ 7H_2O$, aus dem Lösungsgemisch der Salze erhalten.

Calcium-Uranylsulfat. Der Medjidit, ein bei Joachimsthal und bei Adrianopel vorkommendes dunkelgelbes durchsichtiges Mineral von glasigem Bruch und der Härte 2·5, ist ein gewässertes Calcium-Uranylsulfat.

Urano-Uranylsulfat ist nach Berzelius eine blassgrüne Masse, die man durch Lösen von grünem Uranoxyduloxyd in concentrirter Schwefelsäure und Verjagung des Säureüberschusses erhält. Der Körper löst sich in Wasser und die Lösung enthält Uransulfat.

Ein einem solchen Doppelsalz im wesentlichen entsprechendes Mineral ist der Uranochalkolith von Joachimsthal.

Saures Uranylseleniat, $UO_2(HSeO_4)_2 + 18H_2O$, entsteht nach Sendtner durch Auflösen von grünem Uranoxyd in verdünnter Selensäure. Bei langsamem Verdunsten der Lösung bildet sich eine hellgelbe, zähe, zerfliessliche Masse und daneben ein luftbeständigeres, krystallisirbareres Salz in grüngelben Nadeln von der Zusammensetzung $2UO_2SeO_4 \cdot H_2SeO_4 + 12H_2O$.

Auch Doppelseleniate von der Formel $UO_2SeO_4 \cdot R_2SeO_4 + 2H_2O$, lassen sich darstellen.

Uranyltellurat, UO_2TeO_4, fällt auf Zusatz eines Alkalitellurats aus einer Lösung von Uranylnitrat als citrongelbes Pulver, unlöslich in Wasser, aus.

Uranylhypophosphit, $UO_2(PH_2O_2)_2 + H_2O$, entsteht, wenn Ammoniumuranat mit einer warmen Lösung von unterphosphoriger Säure behandelt wird. Es bildet kleine, gelbe Krystalle, die beim Erhitzen auf 100—200° wasserfrei werden. Bei stärkerem Erhitzen tritt explosionsartige Zersetzung mit Lichtentwicklung ein, und es bleibt ein graugrüner Rückstand von der Zusammensetzung UP_2O_6, welcher nach RAMMELSBERG (62) aus 6 Mol. Uranopyrophosphat, 1 Mol. Uranometaphosphat und 2 Mol. Phosphoruran, UP, besteht.

Uranylphosphit, $(UO_2)_3H_2(HPO_3)_4 + 12H_2O$, entsteht als gelber, amorpher Niederschlag bei Behandlung von Ammoniumuranat mit Phosphorchlorür und Wasser.

Uranylorthophosphate. 1. Monouranylphosphat, $2(UO_2 \cdot HPO_4) + 3H_2O$. Wenn Urantrioxydhydrat mit Phosphorsäurelösung digerirt wird, so entsteht bei Behandlung der Masse mit heissem Wasser eine Lösung und ein unlöslicher Rückstand von obiger Zusammensetzung. Dies Salz verliert 3 Mol. Wasser beim Erhitzen auf 120—170°.

Wenn man zu einer Lösung von Uranylacetat oder Uranylnitrat Phosphorsäure oder ein Alkaliphosphat setzt, so scheidet sich das gelbe krystallinische Salz $2(UO_2HPO_4) + 8H_2O$ aus. Dasselbe verliert bei 100° 5 Mol. Wasser.

Dasselbe Salz scheidet sich bei 50—60° aus einem Gemisch von überschüssigem Uranylnitrat und saurem Calciumphosphat aus [DEBRAY (63)].

2. Monouranyldiphosphat, $UO_2(H_2PO_4)_2 + 3H_2O$, wird aus der erwähnten, aus Urantrioxyd und Phosphorsäure entstandenen Lösung als citrongelber Niederschlag beim Verdunsten derselben erhalten. Wasser zersetzt das Salz. Das Salz verliert 2 Mol. Wasser bei gelindem Erwärmen, das letzte erst bei Rothgluth unter Aufblähen.

Uranylpyrophosphate. 1. Monouranylpyrophosphat, $UO_2H_2P_2O_7 + 4H_2O$. Natriumpyrophosphat fällt aus Uranylnitratlösung einen voluminösen, krystallinischen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Die gelben, mikroskopischen Krystalle verwittern an der Luft, indem sie hellgelb werden. Das Salz ist unlöslich in Wasser, löslich in Salpetersäure. Aus dieser Lösung wird es durch Alkali unverändert wieder ausgefällt [GIRARD (58)].

2. Diuranylpyrophosphat, $(UO_2)_2P_2O_7$, entsteht beim Erwärmen des vorhergehenden Salzes auf 120°, ferner beim Glühen von Uranylorthophosphat, UO_2HPO_4, oder Ammonium-Uranylphosphat. Man glüht dabei zweckmässig die Masse wiederholt nach Anfeuchten mit Salpetersäure. Natriumpyrophosphat fällt das Salz aus warmer Uranylacetatlösung.

Ein saures Phosphat, $UO_2P_6O_{16}$, entsteht nach HAUTEFEUILLE und MARGOTTET (64), wenn Urantrioxyd oder das durch Natriumphosphat aus einem Uranylsalz gefällte Phosphat in schmelzender Metaphosphorsäure gelöst wird. Das Salz bildet smaragdgrüne, quadratische Tafeln.

Uranylmetaphosphat, $UO_2(PO_3)_2$, bildet sich beim Erhitzen von Uranylhypophosphit mit Schwefelsäure und Glühen des Rückstandes als grüne Masse (RAMMELSBERG). Nach CHASTAING (65) fällt das Salz beim Vermischen der heissen Lösungen von Dinatriumphosphat und Uranylacetat aus. Zehntelnormallösungen geben eine Fällung von $4(UO_2O)_3P_2O_5$, während $UO_3 \cdot 2P_2O_5$ (oder $UO_2P_4O_{11}$) in Lösung bleibt.

Uranylnitratphosphat. Die Uranylphosphate lösen sich in Salpetersäure. Aus der Lösung scheidet sich nach und nach ein kleinkrystallinischer, gelber Niederschlag ab, der nach HEINTZ (86) die Zusammensetzung hat: $UO_2(NO_3)_2 \cdot$

$UO_2(PO_3)_2 + 8H_2O$. Das Salz löst sich in heissem Wasser unter Zersetzung. Aus der Lösung scheidet sich $UO_2(PO_3)_2 + 3H_2O$ aus. Das Salz löst sich auch in Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure. Bei Einwirkung der Wärme verliert es leicht Salpetersäure.

Kalium-Uranylorthophosphat, $UO_2 \cdot K \cdot PO_4$, entsteht nach OUVRARD (66) durch Schmelzen von Urantrioxyd mit Kaliumphosphat. GRANDEAU (61) hat es durch Schmelzen von Uranylorthophosphat, UO_2HPO_4, mit Kaliumsulfat dargestellt. Es bildet doppelbrechende kleine Krystalle.

Das Doppelphosphat, $UO_2K \cdot PO_4 \cdot K_3PO_4$, entsteht nach OUVRARD durch Schmelzen von Urantrioxyd mit Trikaliumphosphat; es bildet gelbe Prismen.

Natrium-Uranylphosphat, $UO_2Na \cdot PO_4$, wird durch Auflösen von Urandioxyd bis zur Sättigung in geschmolzenem Natriumpyrophosphat, $Na_4P_2O_7$, in Form dendritischer Krystalle erhalten (OUVRARD).

Aus einer Lösung von Uranylnitrat wird durch überschüssiges Natriumphosphat, Na_3PO_4, nach WERTHER (68) das Doppelsalz $(UO_2)_5Na_2(PO_4)_4 + 3H_2O$ als gelber Niederschlag erhalten, welcher in einem grösseren Ueberschuss von Natriumphosphat löslich ist. Essigsäure entzieht dem Salze Natriumuranat.

Ammonium-Uranylphosphat, $UO_2 \cdot NH_4 \cdot PO_4 + 4H_2O$, wird aus einer Lösung von Uranylacetat, welche hinreichend Ammoniumsalz enthält, durch Natriumphosphat als grünlich weissgelber Niederschlag gefällt [LECONTE (69), ARENDT und KNOP (70), BELOHOUBEK (71) u. a.)] Beim Glühen hinterlässt der Niederschlag Uranylpyrophosphat, $(UO_2)_2P_2O_7$. KNOP hat diese Fällung zur Bestimmung der Phosphorsäure empfohlen.

Calcium-Uranylphosphate. Das Salz $(UO_2)_2Ca(PO_4)_2 + 8H_2O$ findet sich als Kalk-Uranglimmer, Uranit und Autunit im Granit und Pegmatit, besonders bei Autun. Die blättrigen Krystalle leiten sich von einem hexagonalen Prisma ab. Sie sind grüngelb und doppelbrechend, haben das Vol.-Gew. 4·10 bis 4·47 und die Härte 1 bis 2. Sie lösen sich in Salpetersäure, verlieren beim Erhitzen Wasser und schmelzen dann zu einer schwarzen Masse.

Calcium-Uranylpyrophosphat, $UO_2CaP_2O_7 + 4H_2O$ oder $UO_2CaH_2(PO_4)_2 + 3H_2O$, fällt beim Vermischen der Lösungen von saurem Calciumphosphat und Uranylnitrat in gelben Krystallen aus. Bei Ueberschuss an saurem Calciumphosphat und einer Fällungstemperatur von 50 bis 60° enthält das Salz 5 Mol. Wasser, 4 Mol., wenn bei Siedetemperatur gefällt wird. Beim Erhitzen des Salzes im verschlossenen Rohre auf 250° bildet sich ein Salz mit 3 Mol. Wasser. Wenn das Uranylnitrat im Ueberschuss ist, so entsteht nach DEBRAY das Salz $(UO_2)_2P_2O_7 + 9H_2O$ oder $UO_2HPO_4 + 4H_2O$.

Barium-Uranylphosphat, $(UO_2)_2Ba(PO_4)_2 + 8H_2O$, bildet das seltene Mineral Uranocircit.

Kupfer-Uranylphosphat, $(UO_2)_2Cu(PO_4)_2 + 8H_2O$, findet sich als Chalkolith in grünen, quadratischen Tafeln krystallisirt. Es ist löslich in Salpetersäure, hat die Dichtigkeit 3·5 bis 3·62 und Härte 2 bis 2·5. Der Chalkolith, auch Torbernit, Uranophyllit, kommt in den Metalladern vor, welche die Granit- und Glimmergesteine von Johann-Georgenstadt, Zinnwald, Gunnislake (in Cornwallis) durchziehen.

Aus einem Lösungsgemisch von Uranylnitrat und Kupferphosphat (erhalten durch Lösen von frisch gefälltem Kupfercarbonat in Phosphorsäure) scheidet sich allmählich, besonders zwischen 50 und 60°, das Doppelsalz in hellgrünen

Blättchen aus, welche dem natürlichen Chalkolith gleichen. Durch einen Ueberschuss von Uranylnitrat wird das Kupfer nicht eliminirt, wie es bei dem entsprechenden Calcium-Uranylphosphat mit dem Calcium der Fall ist. Beim Glühen mit Soda giebt es Kupferuranat (DEBRAY).

Silber-Uranylphosphat. Uranylphosphat löst sich leicht in einem geschmolzenen Gemisch von Metaphosphorsäure und dreibasischem Silberphosphat, wobei sich gut krystallisirte Doppelsalze bilden (HAUTEFEUILLE und MARGOTTET).

Aluminium-Uranylphosphat. Bei der Bereitung von Aluminiummetaphosphat in Gegenwart verschiedener Mengen von Uranylphosphat lässt sich die Thonerde in beliebigem Verhältniss durch Uranyl ersetzen. Die so entstandenen Doppelsalze sind krystallisirt [HAUTEFEUILLE und MARGOTTET (64)].

Kalium-Uranylpyrophosphat, $UO_2K_2P_2O_7$, entsteht nach OUVRARD (66) durch Schmelzen von Urantrioxyd und Kaliummetaphosphat in kleinen, trichroitischen, doppelbrechenden Prismen vom Vol.-Gew. 4·2 bei 20°.

Das analoge Natrium-Uranylpyrophosphat bildet schwefelgelbe Prismen.

Uranylarseniate. Das Monouranylarseniat, $UO_2HAsO_4 + 4H_2O$, fällt als hellgelbes, in Wasser unlösliches Pulver aus, wenn man Uranylnitratlösung mit Natriumarseniat versetzt [WERTHER (68)].

Das Salz $(UO_2)_3As_2O_8 + 12H_2O$ bildet den bei Schneeberg aufgefundenen Trögerit, gelbe Krystalle, welche beim Erhitzen ihr Krystallwasser abgeben und goldbraun werden [WINKLER (72)].

Calcium-Uranylarseniat, $(UO_2)_2Ca(AsO_4)_2 + 8H_2O$, bildet das grüngelbe, in hexagonalen Prismen krystallisirende Mineral Uranospinit vom Weissen Hirsch bei Schneeberg. Dicke 3·45, Härte 2—3.

Dasselbe Doppelsalz scheidet sich aus auf Zusatz von Calciumarseniat zu Uranylnitratlösung.

Kupfer-Uranylarseniat, $(UO_2)_2Cu(AsO_4)_2 + 8H_2O$, bildet das Mineral Zeunerit, welches bei Schneeberg auf Quarz und gelbem Oker vorkommt. Kleine, grüne, quadratische Krystalle. Dasselbe Salz wird aus Uranylnitrat und Kupferarseniat erhalten; auch durch Digestion von Uranylarseniat, $UO_2HAsO_4 + 4H_2O$, mit basischem Kupferacetat [WERTHER (73)].

Uranylchromat, $UO_2CrO_4 + 5\frac{1}{2}H_2O$, entsteht durch Auflösen von Uranylhydroxyd in Chromsäurelösung und langsames Verdampfen der Lösung. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet das Salz gelbrothe, glänzende Nadeln, welche an der Luft verwittern und bei 200° wasserfrei werden [FORMÂNEK (74)].

Kalium-Uranylchromat, $2UO_2CrO_4 \cdot K_2CrO_4 + 6H_2O$, entsteht aus Kaliumdichromat und Uranylnitrat oder aus Chromsäure und Kaliumdiuranat. Das Salz krystallisirt in gelben Säulen. In kochendem Wasser tritt Dissociation ein.

Durch Fällen von Uranylnitrat mit Kaliumchromat erhält man nach WIESNER (75) nicht, wie BERZELIUS annahm, Uranylchromat, sondern die Doppelsalze $UO_2CrO_4 \cdot K_2CrO_4 + H_2O$; $3UO_2CrO_4 \cdot 2K_2CrO_4 + 7H_2O$; $4UO_2CrO_4 \cdot 3K_2CrO_4 + 7H_2O$ und $3UO_2CrO_4 \cdot K_2CrO_4 + 14H_2O$.

Natrium-Uranylchromat, $2UO_2CrO_4 \cdot Na_2CrO_4 + 10H_2O$, aus Chromsäure und Natriumdiuranat dargestellt, bildet kleine, gelbe Kryställchen.

Ammonium-Uranylchromat, $2UO_2CrO_4 \cdot (NH_4)_2CrO_4 + 6H_2O$, in analoger Weise dargestellt, ist isomorph mit dem Kaliumdoppelsalz. Es krystallisirt auch ein Salz mit $3H_2O$.

Silber-Uranylchromat, $UO_2CrO_4 \cdot 2Ag_2CrO_4 + H_2O$, aus Uranylchromat und Silbernitrat erfolgender Niederschlag; ist sehr lichtempfindlich (FORMÁNEK).

Uranylcarbonat. Uranylhydroxyd vereinigt sich nicht mit Kohlensäure. Bei der Fällung eines Uranylsalzes durch Alkalicarbonat entwickelt sich Kohlensäure, und der entstehende Niederschlag zeigt keine constante Zusammensetzung. Uranylcarbonat ist also nicht bekannt; dagegen existiren wohl krystallisirte Doppelcarbonate desselben.

Kalium-Uranylcarbonat, $UO_2CO_3 \cdot 2K_2CO_3$. Frisch gefälltes Kaliumuranat löst sich in Kaliumbicarbonat auf. Beim Verdunsten der Lösung erhält man zeisiggelbe Krystallkrusten des Doppelcarbonats, welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird (EBELMEN).

Das Salz ist löslich in Wasser, 7·4 zu 100 Thln. bei 15°. Beim Sieden der Lösung tritt eine geringe Zersetzung ein, die aber bei Gegenwart von etwas Kaliumcarbonat vermieden wird. Bei starkem Verdünnen der Lösung mit Wasser scheiden sich orangegelbe Flocken von Kaliumuranat aus. Diese Dissociation tritt nicht ein, wenn die Lösung die der Dissociationstemperatur entsprechende geringe Menge Kaliumcarbonat enthält. Das Doppelcarbonat ist unlöslich in Alkohol. Geringe Mengen Säure rufen in seiner Lösung einen Niederschlag von Kaliumuranat hervor. Kalilauge verwandelt es leicht und vollständig in Kaliumuranat. Bei 300° giebt das Salz Kohlensäure aus, und es bleibt Kaliumdiuranat, $K_2U_2O_7$.

Natrium-Uranylcarbonat, $UO_2CO_3 \cdot 2Na_2CO_3$, entsteht wie das Kaliumdoppelsalz und gleicht diesem.

Ammonium-Uranylcarbonat, $UO_2CO_3 \cdot 2(NH_4)_2CO_3$. Gefälltes Ammoniumuranat löst sich leicht in kohlensaurem Ammoniak, besonders bei 60—70° Man wendet dabei das Uranat im Ueberschuss an. Aus der filtrirten, warmen Lösung scheiden sich beim Erkalten kleine, gelbe Krystalle des Doppelsalzes aus. Der Körper lässt sich in verschlossenen Gefässen oder in einer Atmosphäre, welche etwas kohlensaures Ammoniak enthält, unverändert aufbewahren. An der Luft zersetzt er sich langsam und wird orangegelb. In höherer Temperatur geht die Zersetzung rascher vor sich, und bei 200° verliert das Salz sehr lebhaft Wasser und kohlensaures Ammoniak. Nach längerem Erhitzen auf 300° bleibt Urantrioxyd zurück, welches aber eine geringe Menge des Doppelsalzes hartnäckig zurückhält. Bei plötzlicher Temperatursteigerung verwandelt sich das Salz in pyrophorisches Urandioxyd.

Das Doppelsalz ist löslich in Wasser, 5 Thle. in 100 Thln. bei 15°; es löst sich leichter in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak. Beim Sieden der Lösung entwickelt sich kohlensaures Ammoniak, und es scheidet sich Uranylhydroxyd aus, frei von Kohlensäure, aber etwas Ammoniak zurückhaltend (EBELMEN).

Calcium-Kupfer-Uranylcarbonat. Ein Mineral, Voglit, kommt als dünner, krystallinischer, grasgrüner Ueberzug auf der Pechblende der Elias-Ader bei Joachimsthal vor. Die kleinen, rhombischen Schuppen haben die Zusammensetzung $2UCO_3 \cdot 2CaCO_3 \cdot 2CuCO_3$, lösen sich in Salzsäure und werden beim Erhitzen unter Wasserverlust schwarz.

Der Liebigit, $UO_2 \cdot CO_3 \cdot CaCO_3 + 20H_2O$, bildet apfelgrüne Massen und dünne Ueberzüge, die mit dem Medjidit von Adrianopel und der Pechblende von Joachimsthal zusammen vorkommen. Das durchsichtige, glasglänzende

Mineral hat die Härte 2 bis 2·5, löst sich in verdünnten Säuren, wird beim Erhitzen gelblich grau, dann weiss und orangegelb nach dem Erkalten.

Uranylmolybdat bildet nach RAMMELSBERG einen grünschwarzen Niederschlag auf Zusatz von Ammoniummolybdat zu überschüssigem, wässrigem Urantetrachlorid. Der Niederschlag wird durch anhaltendes Waschen mit heissem Wasser von blauem Molybdänoxyd befreit und bildet dann ein bräunliches Pulver.

Uranylsilicat ist für sich nicht bekannt, aber in einigen Silicaten ist Uran vorhanden.

Uranophan ist ein gewässertes Uran-Thonerde-Kalk-Silicat, welches im Granit von Kupferberg in Schlesien gefunden worden ist. Es bildet kleine, gelbe, rhombische Prismen von der Härte 3, Vol.-Gew. 2·6 bis 2·7. Beim Erhitzen giebt es Wasser ab, wird rothbraun und schmilzt dann zu einem schwarzen Glase. In verdünnter Salzsäure ist es löslich.

Uranothorit ist ein Uran-Thorerde-Silicat, welches NORDENSKJÖLD in einem seltenen Mineral von Arendal bestimmt hat, und das auch in Hitterö (Norwegen) und in Champlain (Ver. St.) gefunden ist. Es enthält etwa 50 % Thorerde und 10 % Uranoxyd.

Ein Calcium-Uranylsilicat bildet das sogen. Canarienglas, ein gelbes, dichroisches Glas mit grünem Reflex, das man durch Einführung einer gewissen Menge Urantrioxyd in den Glassatz darstellt. Bleisalz eignet sich zu dieser Herstellung nicht, die schönste Farbe giebt Kalkglas. Ein smaragdgrünes Glas erhält man durch Anwendung eines Gemisches von Nickeloxyd und Uranoxyd.

III. Uranate.

Während das Radical Uranyl in den bisher betrachteten Verbindungen sich wie das Metall in Salzen verhält, vermag es andererseits, starken Basen gegenüber, die Rolle eines Säureradicals zu übernehmen. Diese Art von Salzen der Säure $UO_2(OH)_2$ bilden die Uranate. Dieselben, selbst die Alkaliuranate, zeichnen sich durch ihre Unlöslichkeit in Wasser aus. Man kann sie hydratisch und amorph oder wasserfrei und krystallisirt erhalten. Durch Einwirkung der Wärme werden sie sämmtlich zersetzt.

Natriumuranat. Das gewässerte Natriumuranat fällt auf Zusatz von Natronhydrat oder Natriumcarbonat zu einer Uranylsalzlösung als gelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag aus.

Das Natriumuranat findet in den Glas- und Porcellanfabriken eine nicht unbedeutende technische Anwendung. In Joachimsthal verfährt man zur Bereitung des Salzes in zwei Sorten, »Hellgelb« und »Orangegelb« folgendermaassen:

Das Uranpecherz, mit 40—45 % Uranoxyd, wird gepulvert und in Posten von etwa 60 Kgrm. in einen Ofen gebracht, welcher langsam angeheizt wird. Durch diese Röstung wird Arsen und Schwefel beseitigt und das Uran in die Form von Urantrioxyd übergeführt. Wenn keine schweflige Säure mehr entwickelt wird, lässt man die Temperatur etwas fallen und setzt der Masse 3·5 % eines Gemisches aus 2 Thln. Natriumnitrat und 1½ Thln. Natriumcarbonat zu. Man erhitzt dann unter Umrühren stärker. Das so gebildete Natriumuranat ist noch mit den Beimengungen des Uranpecherzes verunreinigt.

Die Masse wird nach dem Erkalten pulverisirt und gesiebt und in Posten von 25 Kgrm. in Filtrirbehälter gebracht, wo dieselbe mit warmem Wasser ausgewaschen wird, bis die Waschwässer durch Chlorbarium nicht mehr getrübt werden. Man entfernt auf diese Weise die löslichen Natriumsalze, besonders das Molybdat, Arseniat, Wolframat. Das zurückbleibende Uranat ist noch mit den

Oxyden von Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer etc. gemischt. Man vertheilt die Masse in warmem Wasser und 12 Kgrm. Schwefelsäure von 66° B., gemischt mit ½ bis 1 Kgrm. Salpetersäure, zu, um noch vorhandene niedrigere Uranoxyde höher zu oxydiren. Nach mehrstündiger Digestion verdünnt man mit Wasser und lässt Kieselsäure, Calciumsulfat, Eisenoxyd sich absetzen. Die decantirte Lösung enthält Uranylsulfat und die Sulfate anderer Metalle. Dieselbe wird mit Natriumcarbonat im Ueberschuss versetzt, welches die fremden Metalle ausfällt, das Uran aber als Uranyl-Natriumcarbonat wieder auflöst. Die schön gelbe Lösung enthält noch Spuren von Calcium- und Eisenbicarbonat, die man durch Aufkochen zersetzt. Die von dem entstandenen geringen Niederschlag befreite Lösung dient zur Bereitung der verschiedenen Urangelbsorten.

Zur Erzeugung von »Hellgelb« erhitzt man die Lösung in kupfernen Kesseln zum Sieden und setzt so lange verdünnte Schwefelsäure zu, als sich Kohlensäure entwickelt. Die Lösung darf dann weder eine Fällung mit Ferrocyankalium (Uranylsalz) geben, noch blaues Lakmuspapier röthen. Das ausgefallene Natriumuranat wird filtrirt, gewaschen und getrocknet. Es hat die Zusammensetzung $Na_2U_2O_7 + 6H_2O$, ist also ein Natriumpyrouranat.

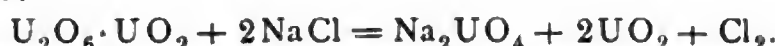
Das »Orangegelb« wird hergestellt, indem man das Natriumuranylcarbonat mit Aetznatron zersetzt, bis eine mit Essigsäure angesäuerte Probe des Filtrats mit Ferrocyankalium keinen Niederschlag mehr giebt. Je wärmer die Flüssigkeit ist, um so besser erfolgt die Fällung. Das so gefällte Natriumuranat hat eine schöne Orangefarbe.

Wasserfreies, amorphes Natriumuranat entsteht durch Glühen von Natrium-Uranylcarbonat oder -acetat; oder wenn man Urantrioxyd mit Aetznatron schmilzt.

Krystallisirtes, neutrales Natriumuranat, Na_2UO_4. Wenn das amorphe Natriumuranat mit Kochsalz geschmolzen wird, so entsteht nach DRENCKMANN (76) ein Gemisch von grünem Oxyd, U_3O_8, und gelben Blättchen des Salzes, Na_2UO_4.

DITTE (77) hat verschiedene Natriumuranate in folgender Weise dargestellt. Wenn man grünes Uranoxyd mit Kochsalz in einem Platintiegel so schmilzt, dass der Boden des Tiegels erheblich heisser ist, als die mittlere und obere Partie, so bildet sich an der von Schmelze freien Oberfläche an der Tiegelwand ein Ring von Krystallen, die in fest gewordenem Kochsalz eingebettet sind. Wenn man diesen entfernt und weiter erhitzt, so bildet sich ein zweiter, weniger starker Ring, bis die am Boden befindliche Substanz selbst nach langem Erhitzen keine Krystalle an der Oberfläche mehr absetzt. Aus den abgehobenen Krystallringen löst kaltes Wasser Kochsalz auf, und es bleibt Natriumuranat, Na_2UO_4, in Krystallform zurück. Die am Boden des Tiegels bleibende Masse ist ein Gemisch von Urandioxyd und Uranpentoxyd, U_2O_5. (Vergl. pag. 419.)

Die Reaction soll nach folgender Gleichung erfolgen:



$$3[(UO_3)_2 \cdot UO_2] + 4NaCl = 2Na_2UO_4 + 2(UO_3 \cdot UO_2) + 2UO_2 + 2Cl_2,$$

wahrscheinlicher:

$$U_2O_6 \cdot UO_2 + 2NaCl = Na_2UO_4 + 2UO_2 + Cl_2.$$

Das frei werdende Chlor greift bei der Versuchstemperatur weder die Uranoxyde noch das Platin an.

Die Reaction wird anders, wenn man das Kochsalz mit der gleichen Menge Natriumcarbonat vermischt. In diesem alkalischen Oxydationsmittel bilden sich die gelben Krystallblättchen sehr rasch, und das grüne Oxyd verwandelt sich

gänzlich in Natriumuranat, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Bei Behandlung dieser Schmelze mit Wasser geht allerdings viel Natriumuranat verloren, da es sich in der Natriumcarbonat enthaltenden Lösung auflöst. Dieser Uebelstand lässt sich aber folgendermaassen vermeiden. Man setzt dem Gemisch von grünem Uranoxyd und Kochsalz von Zeit zu Zeit etwas Natriumchlorat zu, so dass im Tiegel immer eine Sauerstoff-Atmosphäre sich befindet. Es geht dann alles Oxyd in Natriumuranat über, aber äusserst langsam. Erhitzt man dagegen das grüne Oxyd mit Natriumchlorat allein, so schmilzt dieses, und unter Deflagration tritt plötzlich die Bildung des Uranats, aber des nicht krystallisirten, ein. Man fügt dann Chlornatrium zu und erhitzt, wobei das Uranat allmählich krystallinisch wird und sich als Ring an der Oberfläche ansammelt, welcher wie vorhin behandelt wird.

Das Natriumuranat bildet grünlich-gelbe, sehr glänzende Blättchen, welche in Wasser unlöslich sind, sich aber in Alkalicarbonat und verdünnten Säuren auflösen.

Zimmermann (77) giebt zur Gewinnung des Natriumdiuranats, $Na_2U_2O_7$ (und der Alkaliuranate überhaupt), folgenden Weg an. Die Lösung von Uranylnitrat wird durch wiederholtes Abdampfen mit Salzäure in Uranylchlorid übergeführt. Dies wird mit 14 Thln. Chlornatium und 16 Thln. Chlorammonium gelöst, die Lösung verdampft und der Rückstand geglüht, bis das Chlorammonium verflüchtigt und das Chlor des Uranylchlorids entwichen ist. Dann wird im Platintiegel stark erhitzt. Nach kurzer Dauer der Erhitzung ist die erkaltete Schmelze dunkelbraun und setzt beim Auslaugen mit Wasser ein schweres Pulver ab, welches eine Uebergangsstufe zu dem Uranate bildet. Wird dagegen lange und unter stetem Umrühren geschmolzen, so wird die Masse schliesslich feurig orangegelb und hinterlässt nun nach dem Erkalten und Auswaschen mit kaltem Wasser das Uranat als orangegelbes, krystallinisches Pulver.

Natriumtriuranat, $Na_2U_3O_{10}$ oder $(UO_2)_3O_2(ONa)_2$, entsteht nach Drenckmann (76), wenn man ein Gemenge von Uranylnitrat und Kochsalz schmilzt und die Schmelze nach dem Erkalten mit Wasser auszieht. Es bleiben broncefarbene, dem Musivgold ähnliche rhombische Blätter zurück. Das Salz hat das Vol.-Gew. 6·912, ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich erst bei Weissgluth, indem es im auffallenden Lichte silbergrau, im durchscheinenden Lichte farblos wird.

Kaliumdiuranat. Das gewässerte Salz wird durch Fällen einer Lösung eines Uranylsalzes durch Kalihydrat oder durch wenig Kaliumcarbonat, wobei das Uranylsalz im Ueberschuss bleiben muss, erhalten. Das orangegelbe Pulver, $K_2U_2O_7 + 3H_2O$, ist unlöslich in Wasser und in neutralem Kaliumcarbonat, leicht löslich in Alkalibicarbonat, indem ein Uranyldoppelcarbonat entsteht.

Amorphes, wasserfreies Kaliumuranat entsteht wie das entsprechende Natriumsalz.

Krystallisirtes Kaliumuranat, K_2UO_4, entsteht wie das Natriumsalz durch Erhitzen des grünen Uranoxyds, U_3O_8, mit schmelzendem Chlorkalium, aber sehr langsam, oder durch Erhitzen mit Kaliumchlorat und folgendes Erhitzen des erhaltenen amorphen Salzes mit Chlornatrium oder Chlorkalium.

Das Kaliumuranat bildet schöne, grünlich-gelbe Krystallblättchen; es ist unlöslich in Wasser, löslich in verdünnten Säuren, etwas löslich in geschmolzenem Chlorkalium. Bei der Darstellung des Uranats durch Schmelzen mit Chlorkalium löst sich nämlich das letztere mit gelber Farbe in Wasser, und die Lösung giebt mit Ammoniak einen leichten Niederschlag von Ammoniumuranat. Mit Natriumuranat und Kochsalz tritt Aehnliches nicht ein.

Kaliumhexauranat, $K_2U_6O_{19} + 6H_2O$ oder $(UO_2)_6O_5 \cdot (OH)_2 + 6H_2O$, entsteht nach DRENKMANN, wenn man saures Uranylsulfat mit Chlorkalium schmilzt. Bei Behandlung der erkalteten Schmelze mit Wasser bleibt ein Pulver von gelben mikroskopischen Prismen von obiger Zusammensetzung zurück. Durch andauerndes Glühen wird der Körper ziegelroth, bei Weissgluth silbergrau.

Rubidiumuranat, Rb_2UO_4, entsteht wie das Kaliumuranat und bildet wie dieses grünlich-gelbe Blättchen.

Ammoniumuranat. Wenn man eine Uranylsalzlösung mit Ammoniak versetzt, so scheidet sich ein voluminöser gelber Niederschlag aus. Beim Auswaschen mit Wasser geht derselbe leicht durchs Filter, was man durch Anwendung von Salmiaklösung vermeidet. Das hydratische, nicht krystallisirte Ammoniumuranat giebt bei 100° noch kein Wasser ab; in höherer Temperatur zersetzt es sich, indem Ammoniak und Stickstoff entweichen und Urandioxyd zurückbleibt (PÉLIGOT, ARFVEDSON).

Das Ammoniumuranat findet als Citrongelb dieselbe technische Anwendung wie das Natriumuranat. Zu seiner Darstellung verwendet man die oben erwähnte Lösung von Natrium-Uranylcarbonat, welche man mit Ammoniumsulfat versetzt und zum Kochen erhitzt. Unter Verflüchtigung von Ammoniumcarbonat scheidet sich citrongelbes Ammoniumuranat aus. Dasselbe wird mit salmiakhaltigem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Auch das Teträthylammoniumuranat ist dargestellt worden.

Lithiumuranat, Li_2UO_4, wie das Kaliumsalz dargestellt, bildet Krystallblätter. ZIMMERMANN hat das Salz Li_2UO_4 nach seiner oben angegebenen Methode dargestellt. Dasselbe wird von Wasser, besonders heissem, zersetzt in Uranylhydroxyd und Lithiumhydroxyd.

Calciumuranat, $CaUO_4$. Wenn grünes Uranoxyd mit reinem Chlorcalcium erhitzt wird, so bildet sich äusserst langsam ein Krystallring, der beim Auslaugen mit Wasser schöne, gelbe Krystallblätter zurücklässt.

Calciumdiuranat, CaU_2O_7. Wenn man das grüne Uranoxyd mit Calciumchlorat erhitzt, so verwandelt sich jenes vollständig in ein amorphes, gelbes Uranat, welches beim Schmelzen mit Chlorcalcium oder Kochsalz mit grosser Langsamkeit nicht das krystallisirte Uranat, sondern das Diuranat bildet. Dasselbe bildet grünlichgelbe Krystallblätter, etwas dunkler als die Alkaliuranate. Es löst sich in verdünnten Säuren, etwas auch in schmelzendem Chlorcalcium und krystallisirt beim Erkalten der Schmelze wieder aus. Das Salz schmilzt noch nicht bei Weissgluth, wird aber in dieser Temperatur nach und nach dunkler gelb und schwer löslich in Säuren.

Der Uranit von Autun ist nach BERZELIUS ein gewässertes Calciumuranat $CaU_2O_7 + 12H_2O$.

Strontiumuranat, $SrUO_4$, gleicht dem Calciumsalz und wird wie dieses erhalten.

Strontiumdiuranat, SrU_2O_7, ebenso.

Bariumuranat. Das gewässerte Salz fällt auf Zusatz von Ammoniak zu einem Lösungsgemisch von Chlorbarium und Uranylchlorid. Der Niederschlag muss mit kohlensäurefreiem Wasser ausgewaschen werden. Das wasserfreie, amorphe Salz entsteht durch Glühen des vorhergehenden Salzes oder des Barium-Uranylacetates. Es ist ein röthlich-gelbes Pulver, welches beim Glühen im Wasserstoffstrom ein Gemisch von Baryt mit pyrophorischem Urandioxyd hinterlässt.

Krystallisirtes Bariumuranat, $BaUO_4$, bildet sich beim Erhitzen von grünem Uranoxyd mit geschmolzenem Chlorbarium in weit kürzerer Frist als das Calciumuranat. Aus dem Krystallring erhält man durch Auslaugen mit Wasser das unlösliche Bariumuranat in Form glänzender, gelber, grün schimmernder Blättchen, welche von warmer, verdünnter Salzsäure gelöst werden.

Bariumdiuranat, BaU_2O_7, entsteht in analoger Weise wie das entsprechende Calciumsalz und gleicht diesem.

Magnesiumuranat, $MgUO_4$. Man erhitzt ein Gemenge von grünem Uranoxyd und Magnesiumchlorat und setzt dann reines geschmolzenes Chlormagnesium zu. Die erkaltete Schmelze hinterlässt bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure schöne, glänzende, dunkelgrüne Nadeln mit gelbem Reflex. Bei der Reaction zwischen grünem Oxyd und Chormagnesium allein erhält man kleinere Krystalle. Das Salz ist in kalter verdünnter Salzsäure fast unlöslich, von warmer wird es langsam angegriffen, rasch, wenn man etwas Salpetersäure zusetzt (Ditte).

Magnesiumdiuranat, MgU_2O_7, durch Glühen von Magnesium-Uranylacetat dargestellt, bildet ein braungelbes Pulver (Ditte).

Zinkuranat wird durch Fällen von Zink-Uranylacetatlösung mit Barytwasser gebildet. Nach Wertheim ist auch der gelbe Niederschlag, der sich auf einem Zinkblech in einer Lösung von Uranylnitrat bildet, Zinkuranat.

Kupferdiuranat, CuU_2O_7, ist von Debray (63) durch Schmelzen eines Gemenges von Chalkolit (Kupferuranit) und Natriumcarbonat dargestellt worden, wobei ausserdem Natriumphosphat entsteht. Es bildet ein krystallinisches Pulver von der Farbe des Aventurins.

Thalliumuranat, fällt als gelber Niederschlag auf Zusatz einer Thalliumoxydlösung zu einer Uranylsalzlösung.

Bleiuranat, $PbUO_4$, wird durch Ammoniak aus einem Lösungsgemisch von Uranylnitrat und Bleinitrat gefällt. Der Niederschlag wird ausgewaschen und geglüht. Es entsteht auch durch Glühen von Blei-Uranyloxalat. Es ist ein zimmtbraunes Pulver, volltändig löslich in Salzsäure.

Bleidiuranat, PbU_2O_7, entsteht nach Wertheim durch Kochen einer Lösung von Uranylacetat mit frisch gefülltem Bleicarbonat, bis ein rothgelber Niederschlag ausfällt. Dieser wird mit einer Lösung von Uranylacetat erhitzt, um überschüssiges Bleicarbonat zu entfernen. Der Körper ist nach dem Trocknen und Glühen rothbraun und wird nach einiger Zeit wieder rothgelb, schwierig löslich in Essigsäure. Im Wasserstoffstrom erhitzt, hinterlässt er metallisches Blei und pyrophorisches Urandioxyd.

Basisches Bleiuranat, $2PbUO_4 \cdot PbO$. Grünes Uranoxyd wird von Bleichlorat in der Wärme angegriffen. Es bildet sich ein orangerothes Pulver, umgeben von geschmolzenem Bleichlorid. Man schmilzt die Masse mit Chlorkalium und löst mittelst heissen Wassers die Chloride aus der Schmelze. Der Rückstand wird folgeweise gewaschen mit neutralem Bleiacetat, Zuckerwasser und reinem Wasser, um alles Bleioxyd zu entfernen. Dies Bleiuranat ist ein orangegelbes Pulver, löslich in verdünnter Salpetersäure. Es schmilzt bei starker Rothgluth zu einem dunkelbraunen Liquidum, welches nach dem Erkalten eine braune Masse von strahligem Bruch bildet.

Silberuranat fällt als rothes Pulver beim Kochen einer Lösung von Silber-Uranylacetat, entsteht ferner durch Digestion von Silberoxyd mit Uranylnitratlösung.

Als Uranouranat, $U(UO_4)_2$, ist das grüne Uranoxyd U_3O_8 aufzufassen.

Analytisches Verhalten.

1. Uranoverbindungen.

Die Lösungen der Uransalze sind grün; an der Luft oder beim Erwärmen mit Salpetersäure oxydiren sie sich nnd werden gelb. Sie reduciren Gold- und Silbersalze.

Alkalien und Ammoniak fällen einen röthlich-braunen Niederschlag von Uranohydroxyd, $U(OH)_4$.

Alkalicarbonat fällt unter Freiwerden von Kohlensäure grünes, basisches Salz.

Ammoniumcarbonat im Ueberschuss löst den anfänglich entstandenen grünen Niederchlag wieder auf.

Oxalsäure fällt graugrünes Uranooxalat.

Ammoniumsulfhydrat fällt in neutralen Lösungen einen schwarzen Niederschlag; Schwefelwasserstoff fällt nichts aus.

Natriumphosphat erzeugt einen gelatinösen, grünen Niederschlag.

2. Uranylverbindungen.

Die Uranylsalzlösungen sind gelb und reagiren sauer. Sie zeigen sehr deutlich grünen Dichroismus. Einige Salze sind in Alkohol, sowie in Aether löslich. Diese Lösungen zersetzen sich im Sonnenlicht und werden grün, wobei sich ein grüner Niederschlag ausscheidet.

Die fixen Alkalien fällen gelbes Alkaliuranat, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, in den Alkalicarbonaten löslich ist und in der Hitze sich nicht zersetzt. Diese Fällung erfolgt noch in so verdünnten Lösungen, dass deren gelbe Farbe kaum wahrnehmbar ist.

Ammoniak fällt gelbes Ammoniumcarbonat, unlöslich im Ueberschuss, löslich in Ammoniumcarbonat. Das Salz hinterlässt beim Glühen grünes Uranoxyduloxyd.

Alkalicarbonate erzeugen einen gelben Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist.

Ammoniumcarbonat im Ueberschuss löst den zuerst entstandenen Niederschlag; beim Kochen der gelben Lösung scheidet sich gelbes Ammoniumcarbonat aus.

Alkalibicarbonate fällen einen gelben Niederschlag, der im Ueberschuss des Reagens löslich ist.

Schwefelwasserstoff fällt nicht, reducirt aber das gelbe Uranylsalz zu grünem Uranosalz.

Ammoniumsulfhydrat erzeugt einen dunkelbraunen Niederschlag, unlöslich im Ueberschuss.

Natriumphosphat fällt aus neutralen Lösungen einen hellgelben Niederschlag, der in Essigsäure unlöslich, in verdünnten Mineralsäuren sehr wenig löslich ist.

Cyankalium bewirkt eine gelbe Fällung, löslich im Ueberschuss des Reagens.

Ferrocyankalium fällt du kelrothbraunes Ferrocyanuranyl oder Doppelsalz von Ferrocyankalium und Ferrocyanuranyl. Wenn die Lösung oxalsaures Ammoniak enthält, so tritt keine Fällung ein.

Reactionen auf trocknem Wege. Die Uranverbindungen lösen sich in geschmolzenem Phosphorsalz. In oxydirender Flamme entsteht eine hellgelbe Perle, welche erkaltet grüngelb ist. In der Reductionsflamme entsteht

eine grüne Perle. Mit Borax erhält man in der Oxydationsflamme eine rein gelbe, in der Reductionsflamme eine grüne Perle. Durch schmelzendes Aetznatron oder Soda auf Kohle werden die Uransalze nicht gelöst oder reducirt.

Quantitative Bestimmung und Scheidung des Urans.

Ammoniak fällt aus den Uranylsalzen alles Uran als Ammoniumuranat. Beim Auswaschen des Niederschlags erfolgt ein trübes Filtrat. Man vermeidet dies, wenn man Salmiaklösung zum Auswaschen verwendet, oder noch sicherer, indem man aus siedender Lösung das Ammoniumuranat fällt und nach der Fällung unter erneutem Ammoniakzusatz die Siedetemperatur einige Zeit aufrecht erhält. Man filtrirt die warme Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag mit schwachem Ammoniakwasser aus. Der Niederschlag wird dann getrocknet und geglüht, wobei er unter Entweichen von Wasser und Ammoniak in grünes Uranoxyd, U_3O_8, übergeht. Wenn die Lösung Schwefelsäure enthalten hat, so bleibt eine geringe Menge dieser Säure hartnäckig beim Niederschlag, und man bringt dann zu deren Austreibung am Schluss des Ausglühens etwas festes kohlensaures Ammoniak in den Tiegel.

Wenn die zu fällende Lösung viel Alkali oder alkalische Erden enthält, so kann auch von diesen etwas in den Niederschlag von Ammoniumuranat übergehen. Die Farbe des geglühten Niederschlags zieht dann ins Orange. Wenn dies bemerkt worden ist, so löst man den Niederschlag vor dem Glühen in Salzsäure und fällt ein zweites Mal mit Ammoniak.

Da das grüne Uranoxyd in der Hitze zum Theil zersetzt wird, so kann der Glührückstand schwarzes Urandioxyd, UO_2, enthalten. Man glüht deshalb im Sauerstoffstrom oder einfacher im offenen Platintiegel unter Luftzutritt. Genauer ist die Bestimmung als Urandioxyd. Man stellt erst wie vorhin das grüne Oxyd her, wägt dasselbe und erhitzt es im Platinschiffchen in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom und lässt in dem Gasstrome erkalten. Man muss stark erhitzen, weil sonst das Urandioxyd pyrophorisch sein kann.

H. Rose (79) empfiehlt die Fällung als Urandisulfid, indem man die ammoniakalisch gemachte Lösung mit Ammoniumsulfhydrat versetzt. Die Lösung darf kein Alkali- oder Ammoniumcarbonat enthalten; andere Ammoniaksalze schaden nicht. Der Niederschlag ist schwarz, bisweilen, wenn das Schwefelammonium in starkem Ueberschuss hinzugefügt worden war, rothbraun. Man filtrirt und wascht den Niederschlag mit Schwefelammon enthaltendem Wasser aus, trocknet und glüht unter Luftzutritt, um den Schwefel zu verjagen. Schliesslich wird das geröstete Produkt stark im Wasserstoffstrome geglüht und als Urandioxyd gewogen. Bei Gegenwart von viel Alkali- oder Erdalkalisalzen gehen Spuren von diesen in den Niederschlag über.

Man kann ferner das Uran als Uranylphosphat bestimmen. Man setzt der Uranylsalzlösung Ammoniak zu, dann Essigsäure bis zur sauren Reaction und darauf Natriumphosphat in geringem Ueberschuss. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen. Um ein trübes Filtrat zu vermeiden und das Absetzen des Niederschlags zu beschleunigen, setzt man beim Decantiren etwas Salmiak zu, filtrirt dann und wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit heissem, salmiakhaltigem Wasser aus. Man trocknet das Filter, hebt den Niederschlag ab und glüht denselben mit der Asche des für sich verbrannten Filters. Der geglühte Niederschlag ist etwas grünlich in Folge spurenweise eintretender, oberflächlicher Reduction, was vernachlässigt werden kann. Das Gewicht des

Phosphats, multiplicirt mit 0·8023, giebt das Gewicht des Urantrioxyds [PISANI (80)]. Nach KITCHIN (81) soll die Lösung möglichst wenig freie Essigsäure enthalten, da Wasser, welches Essigsäure enthält, $\frac{1}{67000}$ und Ammoniumacetat $\frac{1}{50000}$ seines Gewichtes löst. Er empfiehlt, es so einzurichten, dass das Wasser Essigsäure und Ammoniumacetat enthält, da das Gemisch nur $\frac{1}{330000}$ löst.

Volumetrische Bestimmung. Saures Manganiphosphat ruft in sauren Lösungen von Uranylacetat und Ammoniumacetat einen gelblichweissen Niederschlag von Ammonium-Uranylphosphat hervor. Sobald alles Uran ausgefällt ist, bildet sich basisches Manganphosphat, dessen rosa Farbe leicht wahrzunehmen ist. Man setzt zu der salpetersauren Lösung der zu analysirenden Substanz (1—1·5 Grm.) so viel kohlensaures Ammoniak, dass der entstehende Niederschlag bis auf die fremden Oxyde wieder aufgelöst wird. Das Filtrat giebt beim Kochen eine Ausscheidung von Urantrioxyd, welches man in das Acetat umwandelt. Man giesst die Lösung in ein graduirtes Gefäss, füllt bis zum Liter auf und titrirt diese Lösung mit einer Lösung von saurem Manganphosphat, deren Gehalt durch Titriren mit einer Normal-Uranylacetatlösung bestimmt worden ist [GUYARD (19)].

Nach BELOHOUBEK wird das Uranyl in salzsaurer Lösung durch metallisches Zink in Uranoxydul übergeführt, welches sich wie Eisenoxydul durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmen lässt. Die Reduction erfolgt langsamer als die des Eisenoxyds.

Uranolösungen oxydirt man zweckmässig durch Erhitzen mit Salpetersäure zu Uranylsalzlösungen und analysirt sie dann nach einer der obigen Methoden.

Trennung des Urans von Phosphorsäure. Wenn man Uranylphosphat hat, so löst man es in heisser, concentrirter Salzsäure und setzt der Lösung Salpetersäure zu, um etwa vorhandenes Eisen zu oxydiren. Die warme Lösung wird mit Soda versetzt und aus dem Filtrat die Phosphorsäure durch ammoniakalische Chlormagnesiumlösung gefällt. Nach völliger Abscheidung des Ammonium-Magnesiumphosphats wird filtrirt, die Lösung mit Salzsäure angesäuert, erhitzt und das Uran mit überschüssigem Ammoniak gefällt [REICHARDT (82)].

Nach DEBRAY (63) erhitzt man das aus essigsaurer Lösung gefällte Uranylphosphat im Wasserstoffstrome und löst das erhaltene grüne Phosphat in siedender concentrirter Salzsäure. Beim Verdünnen der Lösung fällt eine voluminöse, gallertartige Masse aus. Man wäscht den Niederschlag mittelst Decantation aus und zersetzt ihn mit Kalilauge. Dabei entsteht Kaliumphosphat und Urandioxyd, welches leicht auszuwaschen ist. Um sicher zu sein, dass dieses keine Phosphorsäure mehr enthält, löst man dasselbe in Salpetersäure und versetzt die Lösung mit überschüssigem Ammoniumacetat. Gewöhnlich scheidet sich eine geringe Menge Uranylphosphat aus, welches man abfiltrirt. Im Filtrat fällt man das Uran als Ammoniumuranat, welches man in grünes Uranoxyd überführt.

HEINTZ empfiehlt, das gewogene Uranylphosphat in Salpetersäure zu lösen, Andererseits wägt man die Hälfte seines Gewichtes reines Zinn ab, setzt $\frac{9}{10}$ desselben zu der salpetersauren Lösung und erwärmt, um das Zinn in Zinnsäure überzuführen. Das Filtrat prüft man mit Ammoniak. Wenn ein Niederschlag entsteht, der nicht völlig in Essigsäure löslich ist, so setzt man der Lösung noch Salpetersäure zu und erhitzt sie mit dem Reste des Zinns. Der Niederschlag enthält alle Phosphorsäure in Verbindung mit Zinndioxyd und höchstens Spuren

von Uran. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Spuren von Zinn auszufällen, zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak versetzt, um das Uran als Ammoniumuranat auszufällen.

Zur Trennung des Urans von den Alkalien mischt man die Alkaliuranate mit Salmiak und glüht das in ein Platinschiffchen gebrachte Gemisch im Wasserstoffstrome. Salmiak verflüchtigt sich, und es bleibt ein Gemisch von geschmolzenem Alkalichlorid und Urandioxyd zurück. Ersteres laugt man mit Wasser aus und wägt das Urandioxyd. In der Lösung kann man das Alkali bestimmen.

Zur Trennung von alkalischen Erden kann man ebenso verfahren. Oder man löst die Masse in möglichst wenig Salzsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser und setzt Schwefelsäure zu. Man verdunstet die Lösung vorsichtig bis fast zur Trockene und laugt die Masse mit wässrigem Alkohol aus. Die Erdalkalisulfate bleiben zurück; aus der Lösung fällt man Ammoniumuranat.

Um Uran von Magnesia zu trennen, versetzt man die Lösung beider Oxyde mit Salmiak, erhitzt zum Sieden unter Zusatz von Ammoniak, filtrirt warm vom Ammoniumuranat, wäscht dies mit Salmiaklösung aus, trocknet und glüht es im Wasserstoffstrome.

Zur Abscheidung von den Oxyden des Nickels, Kobalts, Zinks und Mangans versetzt man die salpetersaure Lösung mit Bariumcarbonat und lässt sie längere Zeit damit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung. Nur Uranoxyd wird gefällt. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure gefällt und im Filtrat das Uran als Ammonuranat gefällt. Oder man fällt die Lösung mit Aetzkali und digerirt den Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Kaliumbicarbonat. Diese löst das Kaliumuranat, während die Carbonate der anderen Metalle ungelöst bleiben. Aus dem angesäuerten Filtrat wird Ammoniumuranat gefällt.

Man kann auch die Lösung mit überschüssigem Ammoncarbonat und Schwefelammonium versetzen, wobei die durch Schwefelammonium fällbaren Metalle sich ausscheiden mit Ausnahme des Urans, welches sich im Ammoniumcarbonat löst. Man wäscht den Niederschlag durch Decantation mit Wasser, welches Ammoniumcarbonat und -sulfhydrat enthält, erhitzt das Filtrat, um das meiste Ammoniumcarbonat zu verjagen, setzt Salzsäure zu und etwas Salpetersäure, um das Uran zu oxydiren. Im Filtrat fällt man Ammoniumuranat (H. Rose).

Die Trennung des Urans von Aluminium bewirkt man durch Fällung der Lösung mit überschüssigem Ammoniumcarbonat, in welchem das Uranoxyd löslich, die Thonerde unlöslich ist.

Ebenso kann man die Abscheidung von Chrom ausführen. Oder man erhitzt die Lösung beider Oxyde mit Natronhydrat, setzt Bromwasser zu, um das Chromoxyd zu Natriumchromat zu oxydiren, welches sich löst, während das Natriumuranat ungelöst bleibt. Letzteres enthält eine geringe Menge Uranylchromat. Man löst den ausgewaschenen Rückstand in Salpetersäure und erhitzt die Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. Das Chrom fällt dann als Mercurochromat aus.

Die Trennung von Eisen kann auf mannigfache Weise ausgeführt werden. Wie bei Thonerde mit Hilfe von überschüssigem Ammoniumcarbonat. Die Lösung des Ammoniumuranats enthält dann etwas Eisen, welches man durch einige Tropfen Schwefelammonium ausfällt (Pisani).

Man erhitzt die Lösung beider Oxyde längere Zeit mit Natriumacetat. Das Uranylacetat bleibt unverändert, das Ferriacetat zersetzt sich. Das sich ausscheidende Eisenhydroxyd enthält indess Uran in Form eines krystallisirten Natrium-Uranyldoppelacetats, welches bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser schwer löslich ist [RHEINECK (83)]. Man muss den Niederschlag daher mit heissem Wasser auswaschen, so lange aus dem Filtrat Ammoniumuranat gefällt werden kann.

Nach BERTHIER erhitzt man die Lösung der Oxyde mit schwefligsaurem Ammoniak, wodurch Uranylsulfit gefällt wird. Man löst den ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure und fällt die Lösung mit Ammoniak.

Nach H. ROSE fällt man die mit Salpetersäure oxydirte Lösung mit Ammoniak. Das Gemisch von Ammoniumuranat und Eisenhydroxyd wird ausgewaschen, geglüht und gewogen, dann im Wasserstoffstrom geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr bemerkbar ist. Das entstandene Gemenge von Urandioxyd und metallischem Eisen wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche nur das Eisen auflöst. DITTE (84) empfiehlt, das erwähnte Gemisch von Eisen und Urandioxyd im Chlorwasserstoffstrome zu glühen. Das Eisen verflüchtigt sich dann als Chlorür. Man vertreibt dann die Salzsäure aus dem Rohre durch Wasserstoff und wägt das Urandioxyd.

R. BIEDERMANN.

V

Valeriansäuren*). CHEVREUL (1) entdeckte im Jahre 1817 in dem Thrane von *Delphinus globiceps* und *Delphinus phocaena* eine Säure, welche er »Phocensäure« nannte; ein Jahr darauf fand er in den Beeren von *Viburnum opulus* einen Körper, den er für identisch mit der Phocensäure hielt. Dieselbe Säure traf GROTE in der Baldrianwurzel vor, auf eine Beobachtung von PENZ hin, dass das über jener Wurzel destillirte Wasser saure Reaction zeige; er gab ihr den jetzt üblichen Namen »Valeriansäure« (2).

Von älteren Forschern, welche sich seitdem mit der Untersuchung dieser Säure beschäftigt haben, welche theils neue Entdeckungen über das Vorkommen derselben in der Natur hinzufügten, theils das neu aufgefundene Material in seinen Eigenschaften eingehender studirten, seien noch folgende erwähnt: TROMMSDORF (3), J. REDTENBACHER (4), F. C. SCHNEIDER (5), G. CHANCEL (6), GERHARDT (7), Prinz L. L. BONAPARTE (8), DUMAS u. STAS (9) u. (11), TRAUTWEIN (10), ILJENKO (12), LASKOWSKY (13), GUCKELBERGER (14) u A. m.

Die Unterschiede in den Eigenschaften der Säuren verschiedenen Ursprungs, welche nach der Ansicht von BERZELIUS nur auf eigenthümliche Versuchs-

*) 1) Recherches sur les corps gras (1823), pag. 107. 2) BERZELIUS, Jahresbücher 11, pag. 225. 3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 6, pag. 176. 4) Ann. 57, pag. 152; 59, pag. 50. 5) Ann. 60, pag. 113. 6) Compt. rend. 21, pag. 906. 7) Ann. 67, pag. 238. 8) BERZELIUS, Jahresb. 23, pag. 340. 9) Ann. 33, pag. 156; 35, pag. 145. 10) BERZELIUS, Jahresb. 15, pag. 275. 11) Ann. 35, pag. 156. 12) Ann. 63, pag. 269. 13) Ann. 55, pag. 80. 14) Ann. 64, pag. 70. 15) Ann. 147, pag. 129. 16) Ann. 96, pag. 2. 17) Ann. 145, pag. 92. 17a) Ber. 9, pag. 1606. 18) Ann. 147, pag. 213. 18a) Journ. f. pr. Chem. 30, pag. 312. 19) Ann. 160, pag. 258. 19a) Compt. rend. 105, pag. 171—173 20) Ann. 55, pag. 330. 21) Ann. 4, pag. 229. 22) Ann. 55, pag. 328. 23) Ann. 51, pag. 324. 24) Journ. f. pr. Chem. 34, pag. 238. 25) Ann. 130, pag. 364. 26) Ann. 71, pag. 40. 27) Compt. rend. 14, pag. 785. 28) Jahrbuch 1852, pag. 705; GMELIN, Handbuch 5, pag. 552. 29) Ann. 59, pag. 7. 30) Ann. Suppl. 5, pag. 337. 31) Gazz. chim. 18, 1888, pag. 91—94; Atti d. R. Acc. d. Lincei 1888, I. Sem., pag. 359—362. 32) Ann. 176, pag. 1. 33) Ann. 139, pag. 206. 33a) Ber. 10, pag. 235. 34) Ber. 7, pag. 732. 35) Ann. 141, pag. 322. 35a) Ann. 34, pag. 149. 36) Ann. 119, pag. 122. 37) Ann. 118, pag. 250. 38) Ann. Suppl. 2, pag. 78; Compt. rend. 54, pag. 506. 39) Ann. 242, pag. 163. 40) Ann. 267, pag. 114—133. 40a) Ber. 24, pag. 2221. 41) Ann. 220, pag. 271—278. 42) Ann. 98, pag. 1. 43) Ann. d. chim. et phys. (5) 21, pag. 433 ff. 44) Compt. rend. 110, pag. 640. 45) Bull. d. l. soc. chim. d. Paris (3) 3, pag. 507. 45a) dieselben 39, pag. 539.

bedingungen zurückgeführt werden sollten, und die ganz charakteristisch in der Krystallisationsfähigkeit ihrer Barytsalze zum Ausdruck kommen, haben in der neueren Zeit Chemiker wie STALMANN (15), PASTEUR (16), FRANKLAND und DUPPA (17) ERLENMEYER und HELL (18) und Andere veranlasst, zu erforschen, in wie weit jene auf einer Verschiedenartigkeit in der relativen Constitution beruhen.

Auf Grund dieser Arbeiten hat es sich herausgestellt, dass die Valeriansäure in allen den Isomeren, welche theoretisch möglich sind, entweder in der Natur fertig gebildet vorkommt oder künstlich dargestellt werden kann. Und zwar sind es die folgenden vier Modifikationen:

I.	II.	III.	IV.
CH_3			
$\vert$			
CH_2	CH_3-CH_3		
$\vert$	$\vert$		
CH_2	CH	$CH_3 \cdot C_2H_5$	
$\vert$	$\vert$	$\vert$	
CH_2	CH_2	CH	$C(CH_3)_3$
$\vert$	$\vert$	$\vert$	$\vert$
$COOH$	$COOH$	$COOH$	$COOH$
Propylessigsäure oder Normale Valeriansäure.	Isopropylessigsäure (Isovaleriansäure).	Methyläthylessigsäure.	Trimethylessigsäure.

I. Normale Valeriansäure (Propylessigsäure), $CH_3(CH_2)_3COOH$.

Sie findet sich natürlich im rohen Methylalkohol; [KRÄMER u. GRODZKI (126) und GRODZKI (127)]; ferner in den nicht basischen Bestandtheilen des Thieröles [WEIDEL und CIAMICIAN (128).]

Man erhält sie

1. Durch Erhitzen von 1 Mol. Brom mit 1 Mol Capronsäure; zu der gebildeten α-Bromcapronsäure fügt man Natriumcarbonat; alsdann zersetzt man mit Schwefelsäure, zieht die α-Hydroxycapronsäure mit Aether aus, oxydirt mit Chromsäure und destillirt: Das Destillat enthält die Normalvaleriansäure [ERLENMEYER (129) und LEY (129a)].

2. Bei der Destillation der Verseifungsprodukte neutraler Fettkörper mit überhitztem Wasserdampf [CAHOURS u. DEMARCAY (130)].

46) Ann. 198, pag. 42. 47) Ber. 15, pag. 2318. 48) Ber. 5, pag. 602. 49) Ann. 79, pag. 374. 50) Ber. 14, pag. 1782. 51) Ber. 15, pag. 2318. 52) Journ. f. pr. Chem. 23, pag. 285. 53) Jahresber. f. Chem. 1883, pag. 1089. 54) Ann. 257, pag. 116 ff. 54a) Compt. rend. 116, pag. 1454. 55) Ann. 160, pag. 265. 56) Ann. 205, pag. 8. 57) Ber. 5, pag. 699. 58) Ann. 174, pag. 61. 59) Ann. 193, pag. 106. 60) N. Jahrb. f. Pharm. 9, pag. 430. 61) Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 349. 62) Ann. 204, pag. 151. 63) Ann. 84, pag. 109. 64) Jahresber. über die Fortschritte der Chem. 1863, pag. 317; Ann. 129, pag. 283. 65) Ann. 227, pag. 162. 66) Ber. 11, pag. 2031. 67) Ber. 20, pag. 3187. 68) Ann. 131, pag. 74. 69) Ber. 13, pag. 531. 70) Ann. 254, pag. 61. 71) Ann. chim. et phys. (6) 1, pag. 253. 72) Jahresber. f. Chem. 1876, pag. 348; Ber. 16, pag. 2480. 73) Journ. f. pr. Chem. 1885 (2); 32, pag. 412. 74) Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. 1, pag. 100—104. 75) dieselbe 1, pag. 533. 76) dieselbe 3, pag. 175. 77) Ber. 19, pag. 886. 78) Ber. 12, pag. 2377. 79) Journ. chem. soc. 49, 1886, pag. 761. 80) Ber. 4, pag. 758; Ann. 165, pag. 120. 81) Ber. 5, pag. 30. 82) Jahresber. 1847/48, pag. 557 u. 558. 83) Ann. 163, pag. 290. 84) POGG. Ann. d. Phys. et Chem. (2) 12, pag. 42. 85) Ann. 218, pag. 315 ff. 86) Ann. 220, pag. 334. 87) Ann. 223 pag. 83. 88) Ber. 9, pag. 1448. 89) Zeitschr. f. Chem. 1866, pag. 461. 90) Ann. 150, pag. 21. 91) Ber. 20, pag. 2335. 92) Ann. 249, pag. 64. 93) Handbuch d. organ. Chem. 1, pag. 407 (1886). 94) Ann. 153, pag. 262. 95) Ann. 153, pag. 136. 96) Jahresber. f. Chem. 1876,

3. Bei der Gährung von milchsaurem Kalk [FITZ (131)].

4. Durch Erhitzen von Laevulinsäure mit Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1·96) und rothem Phosphor während 12 Stunden auf 200° [KEHRER u. TOLLENS (132)].

5. Aus Allylessigsäure, welche durch rauchende Bromwasserstoffsäure in Bromvaleriansäure übergeführt wird; diese liefert durch Reduction mit Natriumamalgam die Normalvaleriansäure [A. MESSERSCHMIDT (133)].

6. Durch Reduction einer Laevulinsäurelösung, welche mit Schwefelsäure stets sauer gehalten wird, mittelst Natriumamalgam; nach Ludw. WOLFF (134) die einfachste, billigste und bequemste Methode zur Darstellung der normalen Valeriansäure.

7. Durch Erhitzen von Propylmalonsäure auf 150° [JUSLIN (135)].

8. [Durch Erhitzen von β-Jodpropionsäure mit Aethyljodid und Silber. SCHNEIDER (136)].

9. Durch Erhitzen des Valerolactons (γ-Lacton) mit Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und rothem Phosphor bei 200—250° [M. RÜHLMANN und FITTIG (137)].

10. Beim Contact verdünnter Lösungen von Dextrose mit gut gereinigtem, sehr wirksamem, an der Luft getrocknetem Platinmohr [O. LOEW (138)].

Die gewöhnliche Darstellungsweise der normalen Valeriansäure ist nach LIEBEN und ROSSI (139) folgende: Der normale Butylalkohol (140) wird mit mehr als der äquivalenten Menge Cyankalium und 85% Alkohol in Glasröhren eingeschmolzen und zwei Tage lang auf 100—110° erhitzt. Die alkoholische Flüssigkeit wird destillirt, in das Destillat festes Kali eingetragen und am Rückflusskühler 1—2 Tage lang gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt.

Die normale Valeriansäure ist eine ölige Flüssigkeit, deren Geruch dem der Buttersäure ähnelt; ihr Siedepunkt beträgt 184—185° bei 736 Millim. Druck (corrigirt 185·75°). Ihr specifisches Gewicht ist bei 0° = 0·9608 (0·9577) (0·9562) bei 17·5° = 0·945, bei 20° = 0·9448.

Bei —35 bis —36° erstarrt sie zu glänzenden Lamellen. CAHOURS und DEMARÇAY (142). Volumen bei $t°$ (bei $0° = 1$) $= 1 + 0{\cdot}0_3 94728\,t + 0{\cdot}0_6 59172\,t_2 + 0{\cdot}0_8 30209\,t_3$ [(ZANDER (141) und LOSSEN (70)].

Ausdehnungsbestimmung. ZANDER (141). Das specifische Volumen ist nach

---

pag. 348. 97) Jahresber. 1870, pag. 420. 98) Ann. 152, pag. 6. 99) Ann. 131, pag. 286. 100) Ann. 102, pag. 296. 101) Ann. d. chim. et phys. (3) 67, pag. 268; Ann. 114, pag. 123. 102) Ann. 225, pag. 279 ff. 103) Ann. Chim. et phys. (5) 14, pag. 498. 104) Chim. organ. synth. 2, pag. 84. 105) Ann. 138, pag. 298. 106) Ber. 5, pag. 673. 107) Ann. 59, pag. 15. 108) Ann. 64, pag. 334. 109) Ann. 102, pag. 228. 110) Bull. d. soc. chim. d. Paris (3) 1, pag. 170—178. 111) Ber. 25, pag. 1915. 112) Ann. 65, pag. 56. 113) Journ. d. Pharm. (3) 13, pag. 244. 114) Ber 15, pag. 758. 115) Ber. 19, pag. 560. 116) Ber. 16, pag. 1200. 117) Ann. 202, pag. 24. 118) Ber. 24, pag. 11. 119) Ber. 12, pag. 315. 120) Ber. 24, pag. 1274. 121) Bull. d. soc. chim. d. Paris 11, pag. 470. 122) Ann. 104, pag. 111. 123) Journ. f. pr. Chem. 17, pag. 27 ff. 124) Bull. d. soc. chim. d. Paris (3) 3, pag. 503—507. 125) Compt. rend. 112, pag. 1012—1013. 126) Ber. 11, pag. 1358. 127) Ber. 17, pag. 1369. 128) Ber. 13, pag. 69. 129) Ber. 9, pag. 1840. 129a) Ber. 10, pag. 231. 130) Ber. 12, pag. 2256. 131) Ber. 13, pag. 1309; 14, pag. 1084. 132) Ann. 206, pag. 237—251. 133) Ann. 208, pag. 94. 134) Ann. 208, pag. 104. 135) Ber. 17, pag. 2504. 136) Zeitschr. f. Chem. 1869, pag. 342. 137) Ann. 226, pag. 343. 138) Ber. 23, pag. 865. 139) Ann. 159, pag. 59. 140) Ann. 158, pag. 137. 141) Ann. 224, pag. 65. 142) Ann. 214, pag. 100. 143) Ann. 161, pag. 271. 144) Ann. 165, pag. 117. 145) POGG. Ann. 72, pag. 258. 146) Ann. d. chim. et Phys. (4) 28, pag. 80. 147) Ann. 218, pag. 302. 148) Ann. 220, pag. 71 u. 278. 149) Journ. of the

ZANDER = 130, nach LIEBEN und ROSSI 129·8, nach DEMARÇAY und CAHOURS = 129·7.

Nach LIEBEN und ROSSI vermag (139) 1 Cbcm. Säure bei 16° etwa 0·1 Cbcm. Wasser vollständig aufzulösen; setzt man mehr Wasser zu, so bildet dies eine untere Schicht, auf der die Säure schwimmt, bis nach Anwendung von 27 Cbcm. Säure völlige Lösung eintritt. —

Salze. Valeriansaures Natron. $C_5H_9O_2 \cdot Na$. Durch Sättigen der freien Säure mit Na_2CO_3 erhältlich, ist es ein weisses, ausserordentlich leicht lösliches Salz, das nicht krystallisisirt; die in der Wärme gesättigte Lösung ist dick und gelatineförmig.

Valeriansaurer Baryt, $(C_5H_9O_2)_2Ba$. Das durch Sättigen der freien Säure mit Barytwasser erhaltene Salz bildet schöne, fettglänzende Blättchen; bei Sommertemperatur getrocknet ist es wasserfrei. Nach KEHRER und TOLLENS (132) krystallisirt ein wasserhaltiges Salz $C_5H_9O_2)_2Ba + 6H_2O$ nur bei niederer Temperatur. SCHORLEMMER (143) erhielt ein Barytsalz $(C_5H_9O_2)_2Ba + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Valeriansaurer Kalk. $(C_5H_9O_2)_2Ca + H_2O$. Durch Sättigen der Säure mit Kalkmilch entstehen kleine, fettglänzende Blättchen, welche in heissem Wasser schwerer löslich sind als in kaltem; sie verlieren bei 100° ihr Krystallwasser. SCHORLEMMER (143) erhielt ein Calciumsalz in glänzenden Blättchen von der Formel $(C_5H_9O_2)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Valeriansaures Mangan, $(C_5H_9O_2)_2Mn + H_2O$, wird dargestellt durch Sättigen der Säure mit Manganoxydulhydrat.

Valeriansaures Zink, $(C_5H_9O_2)_2Zn$, bildet dünne, glänzende, durchsichtige Krystallblättchen.

Valeriansaures Kupfer, $(C_5H_9O_2)_2Cu$. Nach TOLLENS und KEHRER wird valeriansaurer Baryt mit Natriumcarbonat in Natriumvalerat übergeführt, filtrirt und das Filtrat mit $\frac{7}{8}$ der berechneten Menge von schwefelsaurem Kupfer gefällt; dabei bildet sich ein krystallisirter, blaugrüner Niederschlag; es ist jedoch noch nicht gelungen, das Salz völlig rein darzustellen. Nach LIEBEN und ROSSI soll sich das neutrale Kupfervalerat schon bei gewöhnlicher Temperatur beim Auflösen unter Bildung von basischen Salzen zersetzen.

Valeriansaures Silber, $C_5H_9O_2Ag$. Lävulinsäure wird mit rothem Phosphor und rauchender Jodwasserstoffsäure während 10 Stunden auf 220° erhitzt, durch Abdestilliren unter Zusatz von schwefliger Säure und Sättigen mit Barytwasser auf das Bariumsalz verarbeitet und dieses mit Silbernitrat gefällt. Das Silbersalz zeigt sich unter dem Mikroskop als aus Nadeln bestehend, welche im Wasser schwer löslich sind (KEHRER und TOLLENS) (132)].

Aether der Normalvaleriansäure. Eingehende Angaben über die physikalischen Eigenschaften der Aether finden sich bei KOPP (145), PIERRE und

chem. soc. 1884, pag. 421. 150) Ann. 233, pag. 273. 151) Ann. 211, pag. 359. 152) Ber. 16, pag. 2181. 153) Ber. 19, pag. 506. 154) Ber. 25, pag. 2038. 155) Ber. 19, pag. 2414; Ber. 22, pag. 1860. 156) Ber. 9, pag. 558. 157) Ber. 17, pag. 2545. 158) Ber. 23, pag. 1767. 159) Ber. 25, pag. 2780. 160) Ann. 233, pag. 115. 161) Ber. 13, pag. 69. 162) Ber. 24, pag. 980. 163) Ber. 17, pag. 2504. 164) Ann. 255, pag. 30. 165) Ann. 208, pag. 101. 166) Journ. f. pr. Chem. (2) 34, pag. 483. 167) Ber. 16, pag. 2180. 167a) Ber. 26, pag. 1552. 168) Gazz. chim. 14, pag. 16. 169) Ber. 19, pag. 509. 170) Ann. 179, pag. 99. 171) Ber. 11, pag. 1492. 172) Ann. 208, pag. 117. 173) Ann. 227, pag. 97—106. 174) Ber. 16, pag. 1617. 175) Ber. 20, pag. 2669. 176) Ann. 251, pag. 316—323. 177) Ann. 226, pag. 343. 178) Ann. 256, pag. 149. 179) Ann. 234, pag. 35—53. 180) Ber. 24, pag. 2546. 181) Ann. 267, pag. 204. 182) Ann. 267, pag. 203. 183) Ann. 216, pag. 34. 184) Ann. 188, pag. 226. 185) Ann. 206, pag. 313. 186) Ann. 192, pag. 153. 187) Ann. 218, pag. 371. 188) Ber. 18, pag. 632. 189) Ann. 216, pag. 41. 190) Ber. 14, pag. 2480. 191) Ann. 188, pag 257. 192) Ann. 231, pag. 116. 193) Ann. 204, pag. 151. 194) Ann. 191, pag. 94 ff. 195) Ber. 2, pag. 685. 196) Ann. 195, pag. 111 ff. 197) Ann. 208, pag. 256. 198) Monatsh. f. Chem. 7, pag. 53—74. 199) Journ. f. pr. Chem. (2) 25, pag. 196; 26, pag. 115. 200) Monatsh. f. Chem 8, pag. 563—575. 201) Ber. 16, pag. 2997. 202) Ann. 204, pag. 14—26; Ber. 13,

PUCHOT (146), ELSAESSER (147), R. SCHIFF (148), PERKIN (149), WINKELMANN (150), GARTENMEISTER (151), LOSSEN (70).

Valeriansäure-Methyläther, $C_5H_9O_2CH_3$, dargestellt durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine Mischung von Valeriansäure und Methylalkohol, siedet constant bei 127·3; $D = 0·9097$ bei 0°. Ausdehnungsbestimmung: 904·7 E bei 0° = 1.

$$V_0^s = 1·1713\ d_0^s = 0·7767,\ SV = 149·1,$$

er ist eine farblose Flüssigkeit.

Valeriansäure-Aethyläther, $C_5H_9O_2 \cdot C_2H_5$, dargestellt analog dem Methyläther. Siedep. = 144·7, Ausdehnungsbestimmung 912·2 E bei 0° = 1.

$$V_0^s = 1·2010,\quad d_0^s = 0·7443,\quad SV = 174·3.$$

Nach KEHRER und TOLLENS (132) kann er auch in der Weise gebildet werden, dass die mit absolutem Alkohol versetzte Säure mit trockener Salzsäure gesättigt wird, worauf das Gemenge in ein Rohr eingeschmolzen und im Wasserbade erhitzt wird; cf. LIEBEN und ROSSI (144).

Valeriansäure-Propyläther, seine Darstellung erfolgt wie bei den obigen. Siedepunkt = 167·5°, $d_0^0 = 0·8888$. Ausdehnungsbestimmung: 927·9 E bei 0° = 1.

$$V_0^s = 1·2236,\quad d_0^s = 0·7264,\quad SV = 197·8.$$

Valeriansäure-Butyläther wird wie die vorigen erhalten. Siedep. = 185·8°, $d_0^0 = 0·8847$. Ausdehnungsbestimmung: 922·2 E bei 0° = 1.

$$V_0^s = 1·2465,\quad d_0^s = 0·7095,\quad SV = 222·1.$$

Valeriansäure-Amyläther aus valeriansaurem Silber und Jodamyl. Siedep. = 203·7. d_0^0 0·8812. Ausdehnungsbestimmung: 906·5 E bei 0° = 1.

$$V_0^s = 1·2621,\quad d_0^s = 0·6982,\quad SV = 245·8.$$

Valeriansäure-Hexyläther aus valeriansaurem Silber und Jodhexyl. Siedep. = 223·8, d_0^0 0·8797. Ausdehnungsbestimmung: 914·7 E bei 0° = 1.

$$V_0^s = 1·2893,\quad d_0^s = 0·6823.\quad SV = 272·0.$$

Valeriansäure-Heptyläther aus valeriansaurem Silber und Jodheptyl. Siedep. = 243·60, $d_0^0 = 0·8786$. Ausdehnungsbestimmung: 749·8 E bei 0° = 1.

$$V_0^s = 1·3097,\quad d_0^s = 0·6708,\quad SV = 297·4.$$

Valeriansäure-Octyläther aus valeriansaurem Silber und Jodoctyl. Siedep. = 260·2. $d_0^0 = 0·8784$. Ausdehnungsbestimmung: 697·4 E bei 0° = 1.

$$V_0^s = 1·3272,\quad d_0^s = 0·6618,\quad SV = 322·6.$$

α-Bromvaleriansäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2CHBr \cdot COOH$, bildet sich beim Bromiren von Valeriansäure; beim Erhitzen mit Soda geht sie in α-Oxyvaleriansäure über. JUSLIN (163) [FRAENKEL (164)].

---

pag. 1983. 203) Ann. 191, pag. 117. 204) Ann. 135, pag. 293. 205) Ann. 259, pag. 12. 206) Ann. 250, pag. 244. 207) Ann. 259, pag. 16. 208) Ber. 12, pag. 255. 209) Ber. 8, pag. 830. 210) Ann. 216, pag. 262. 211) Ann. 200, pag. 282. 212) Ann. 145, pag. 92. 213) Ann. 165, pag. 322; 170, pag. 151; 173, pag. 355; Ber. 3, pag. 899. 214) Ann. 188, pag. 231. 215) Ann. 200, pag. 269. 216) Ber. 10, pag. 1954. 217) Ber. 23, pag. 1594. 218) Compt. rend. 112, pag. 1065—1068. 219) Monatsh. f. Chem. 1891, pag. 601. 220) Compt. rend. 77, pag. 48. 221) Ber. 1873, pag. 146 u. 826. 222) Ann. 170, pag. 161. 223) Monatsh. f. Chem. 1889, pag. 777 224) Ann. 216, pag. 119. 225) Ann. 227, pag 62. 226) Ann. 200, pag. 278. 227) Ann. 185, pag. 163. 228) Ann. 197, pag. 72. 229) Journ. f. pr. Chem. 23, pag. 206 (2). 230) Journ. f. pr. Chem. 30, pag. 398 (2). 231) Ann. 234, pag. 232. 232) Ber. 3, pag. 95. 233) Lehrbuch d. organ. Chem., Leipzig 1854, pag. 280. 234) Dasselbe, pag. 869. 235) Ann. chim. phys. (5) 16, pag. 289. 236) Ber. 24, pag. 2446. 237) Ann. 256, pag. 126. 238) Ber. 26, pag. 2575. 239) Ber. 25, pag. 418. 240) Ber. 26, pag. 2080. 241) Gazz. chim. 23, Bd. 2, pag. 209—214. 242) Journ. chem. soc. 1893, Bd. 1, pag. 1130 bis 1135. 243) Compt. rend. 116, pag. 1454. 244) Lehrbuch d. Pharm. Chem., Braunschweig 1889—1890, Bd. 2, pag. 360. 245) Lehrbuch d. organ. Chem., Braunschweig 1876, Bd. 2, pag. 178. 246) Ber. 16, pag. 829. 247) Ber. 26, pag. 1555. 248) Ber. 26, pag. 2859.

α-Bromvaleriansäureäthyläther. Die vorige Verbindung wird mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt und das Gemisch mit Salzsäuregas gesättigt; der Aether ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 190—192° siedet, deren spec. Gew. bei 18 = 1·226 (bezogen auf Wasser von 4°) ist (JUSLIN).

β-Bromvaleriansäure scheidet sich, wenn man α-β-Pentensäure (Propylidenessigsäure), $CH_3CH_2·CH:CH·COOH$ mit rauchender Bromwasserstoffsäure stehen lässt, entweder von selbst oder auch auf Zusatz von Eisstücken fest ab; sie krystallisirt aus Ligroin in grossen, wasserhellen, prachtvoll ausgebildeten monoklinen Prismen vom Schmp. 59—60° [FITTIG (240)].

γ-Bromvaleriansäure, $CH_3·CHBr·CH_2·CH_2·COOH$, entsteht bei der Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Allylessigsäure; sie ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruche und wird beim Kochen mit Wasser oder beim Zersetzen mit kohlensaurem Natron in das bei 206—207° schmelzende Valerolacton (Anhydrid der γ-Oxyvaleriansäure) (siehe dort) verwandelt [MESSERSCHMIDT (165)].

FRAENKEL (164) erhielt diese Verbindung, in der Weise, dass er Bromwasserstoff in der Kälte auf Aethylidenpropionsäure ($CH_3CH:CH·CH_2·COOH$) reagiren liess. —

α-β-Dibromvaleriansäure, $CH_3·CH_2·CHBr·CHBr·COOH$, entsteht aus Propylidenessigsäure, krystallisirt gut, ist in Ligroïn, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform sehr leicht löslich und schmilzt bei 55—56° (240).

β-γ-Dibromvaleriansäure, $CH_3·CHBr·CHBr·CH_2·COOH$, ist von FRAENREL (164) als dickflüssige Masse, von FITTIG (240) in schönen Krystallen vom Schmelzpunkte 65° erhalten worden; sie leitet sich von der Aethylidenpropionsäure (β-γ-Pentensäure) ab.

γ-δ-Dibromvaleriansäure, $CH_2Br·CHBr·CH_2·CH_2·COOH$, krystallisirt in farblosen, bei 57—58° schmelzenden Blättchen, wenn Allylessigsäure (γ-δ-Pentensäure) mit Brom sich vereinigt [MESSERSCHMIDT (165), FITTIG (240)].

Diese drei Bromide unterscheiden sich vollständig sowohl durch ihre Krystallformen als auch in Bezug auf ihre Löslichkeit in Ligroïn. —

δ-Chlorvaleriansäure, $ClCH_2·CH_2CH_2CH_2COOH$. Wird Phenoxyvaleriansäure (siehe später) mit rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren drei Stunden auf 180° erhitzt und der Röhreninhalt auf dem Wasserbade eingedunstet, so hinterbleibt ein dunkler Rückstand von sehr unangenehmem, fäcalartigem Geruch. Um die Säure rein zu erhalten, ist sie in den Aether überzuführen, dessen Verseifung durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure erfolgt. Die so gereinigte Säure stellt ein braunes Oel dar, welches in einer Kältemischung zu einer Krystallmasse erstarrt und bei + 4° schmilzt [R. FUNK (238)].

δ-Chlorvaleriansäureäther, $ClC_7H_{13}O_2$, destillirt bei 205—206° als farblose Flüssigkeit, die in der Verdünnung einen ananasähnlichen, in concentrirtem Zustande dagegen einen widerlichen Geruch besitzt.

δ-Valerolacton, $\begin{matrix} CH_2·CH_2·CH_2·CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad | \\ O \text{———————} CO \end{matrix}$, entsteht beim Erhitzen der δ-Chlorvaleriansäure.

α-Isonitrosovaleriansäure, $CH_3·CH_2·CH_2·C(NOH)COOH$, wurde von ALFRED FUERTH (167) aus dem Propylacetessigäther gewonnen, dem alkoholische Natronlösung und Natriumnitrit zugefügt war. Die Säure bildet büschelförmig angeordnete Nadeln, welche bei 143—144·5° unter totaler Zersetzung schmelzen. Das Silbersalz, $C_5H_8AgNO_3$ ist ein weisser Niederschlag, der erfolgt, wenn

eine ammoniakalische Lösung der Säure mit einer Lösung von Silbernitrat versetzt wird, das Barytsalz, $(C_5H_8NO_3)_2Ba$, wird durch Bariumcarbonat gefällt. —

Amidoxylvaleriansäure (Hydroxylaminvaleriansäure), $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NHOH)COOH$. Wenn sich Blausäure an das Oxim des Normalbutyraldehyds (Normalbutyroxim), C_4H_9NO, anlagert, so erhält man nach FRANZ OBSTFELDER (167a) das Nitril der Amidoxylvaleriansäure, $C_5H_{10}N_2O$, einen weissen, seideglänzenden Körper, der bei 102° schmilzt, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, dagegen leichter von heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol aufgenommen wird; er besitzt eine ausserordentlich grosse Reductionsfähigkeit. Wirkt auf diese Verbindung concentrirte Salzsäure ein, so bildet sich die Amidoxylvaleriansäure. Aus ihrer Lösung in heissem Wasser krystallisirt die Säure in gut ausgebildeten, rhombischen Blättchen, welche bei 150° zu sintern beginnen und bei 156° unter Zersetzung schmelzen; in heissem Wasser löst sie sich leicht, schwieriger in kaltem Wasser und in Alkohol, nahezu unlöslich ist sie in Aether, Benzol und Petroläther. Sie löst sich auf in Mineralsäuren, Aetzalkalien und kohlensauren Alkalien, ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer. Wie ihr Nitril ist sie sehr reductionsfähig, bereits in der Kälte reducirt sie FEHLING'sche- und salpetersaure Silberlösung.

Wenn man das Nitril in concentrirte Schwefelsäure einträgt, so resultirt das Amid der Isonitrosovaleriansäure, $C_5H_{10}O_2N_2$. Dieses schmilzt bei 131°, krystallisirt in feinen Nädelchen, welche in Wasser, Alkohol und Aether sich leicht, in Petroläther dagegen nicht lösen. Mit Kalilauge erwärmt, spaltet das Amid Ammoniak ab, ebenso geschieht solches durch 10% Natronlauge, worauf nach Behandeln mir Schwefelsäure die α-Nitrosovaleriansäure in langen, vierseitigen Prismen sich abscheidet.

γ-Isonitrosovaleriansäure, $CH_3 \cdot C(NOH) \cdot CH_2 - CH_2 - COOH$, von Adolf MÜLLER (174) aus der Lävulinsäure und Hydroxylamin hergestellt; eine prachtvoll krystallisirende, rein weisse, gut charakterisirte Säure vom Schmelzpunkt 95—96°.

Das Bariumsalz, $(C_5H_8O_3N)_2Ba + 2H_2O$, ein weisses, krystallinisches Salz, wurde durch Einwirkung von überschüssigem Bariumcarbonat auf die wässrige Lösung der Säure, das Silbersalz, $C_5H_9O_3NAg$, ein weisses, sich am Lichte, namentlich in feuchtem Zustande, schwärzendes Salz, durch Neutralisation der Säure mit Ammoniak und Fällung mit Silbernitrat erhalten.

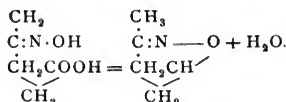
Eine Modifikation dieses Verfahrens zur Darstellung der γ-Isonitrosovaleriansäure giebt P. RISCHBIETH (175) an, er erhält die Säure in centimeterlangen, strahlig gruppirten Säulen mit 90% der berechneten Ausbeute.

γ-Isonitrosovaleriansäureäthyläther, $C_5H_8NO_3C_2H_5$, entsteht, wenn man Aethyljodid auf das Silbersalz der Säure bei Wasserbadtemperatur reagiren lässt. Dieser Aether ist jedoch nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Bei der Reduction der Säure mit Zinn und Salzsäure ergab sich als Endprodukt Lävulinsäure.

γ-Valeroximidolacton entsteht nach RISCHBIETH, wenn die Säure mit einer grösseren Menge Schwefelsäure mehrere Stunden bei ca. 100° stehen gelassen wird. (Bei der Einwirkung von 6 Grm. Säure und 10 Grm. concentrirter Schwefelsäure auf dem Oelbade bei 150° bildet sich Bernsteinsäure.)

Das Lacton ist aufzufassen als ein inneres Anhydrid, welches sich aus dem Hydroxyl der Oximidogruppe und dem Carboxyl bildet; es krystallisirt in langen, weissen Prismen, die bei 69—70° schmelzen und bei 320° unzersetzt sieden.



Nach BREDT und BOEDDINGHOUS (176) ist dieser Körper nicht das Lacton, sondern Methylsuccinimid, $C_2H_4(CO)_2N \cdot N \cdot CH_3$.

α-Oxyvaleriansäure, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot OH \cdot COOH$. Durch längeres Erwärmen des α-Bromvaleriansäureäthers mit Sodalösung auf dem Wasserbade resultirt nach JUSLIN aus dem ätherischen Auszuge eine syrupöse Flüssigkeit, aus der im Vacuum grosse, tafelförmige Krystalle anschiessen, welche äusserst leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether sind, an der Luft schnell zerfliessen und bei 28—29° schmelzen.

Das Bariumsalz, $Ba(C_5H_9O_3)_2 + \frac{1}{2}H_2O$, bildet sternförmig gruppirte, glänzende, blättrige Krystalle.

Das Kupfersalz, $(C_5H_9O_3)_2Cu$, ist blaugrün gefärbt, bei seiner Darstellung bildet sich stets neben dem neutralen Salze eine geringe Menge basisches Salz.

Das Silbersalz, $Ag \cdot C_5H_9O_3$, krystallisirt in kleinen, drusenförmig zusammengewachsenen Schuppen.

Das Zinksalz, $(C_5H_9O_3)_2Zn + 2H_2O$, ein amorpher Niederschlag, welcher aus kochender Lösung in langen, glänzenden Nadeln erhalten werden kann.

Cadmiumsalz, $(C_5H_9O_3)_2Cd$, krystallisirt in Form kleiner, durchsichtiger Prismen.

Eine andere Darstellung der α-Oxyvaleriansäure ist nach JUSLIN folgende:

Butylaldehyd wird mit $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes wasserfreier Blausäure versetzt, im zugeschmolzenen Rohr auf 70° erhitzt, dem gebildeten Nitril das dreifache Volumen rauchender Salzsäure zugefügt und die rückständige Masse mit Aether behandelt, worauf nach dem Verdunsten des letzteren ein schwach gefärbtes, sauer reagirendes, nicht krystallisirendes Oel zurückblieb, welches sich als das in Wasser unlösliche Anhydrid der α-Oxysäure erwies. Durch Kochen mit Natronlauge erlangte JUSLIN die in Tafeln krystallisirende Oxysäure. Schmp. 28 bis 29°. Die Krystalle gehen von selbst nach und nach in Anhydrid über, sind sublimirbar und lösen sich sehr leicht in Wasser; siehe auch MENOTTI (168) und BAUM (179), »Oxydationsprodukte des Coniin«.

Oxyvaleriansäure-Aethyläther, $C_5H_9O_3 \cdot C_2H_5$, entsteht aus dem Silbersalz durch Behandeln mit Jodäthyl als eine bei 190° siedende, wenig in Wasser lösliche Flüssigkeit.

Trichlor-α-Oxyvaleriansäure (Trichlorvalerolactinsäure, Trichlorangelactinsäure), $C_5H_7Cl_3O_3$, $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CHCl \cdot CH(OH) \cdot COOH$, ist aus dem Butylchloralcyanhydrat durch Digeriren mit sehr starker Salzsäure dargestellt und von PINNER und BISCHOFF (170) beschrieben worden als rhombische Tafeln, welche bei 140° schmelzen, in Alkohol und Aether leicht, schwer in Benzol löslich sind und durch Kochen mit Wasser unter Salzsäureabspaltung zersetzt werden.

Das Natriumsalz der Trichlorvalerolactinsäure, $C_5H_6Cl_3O_3Na + H_2O$, bildet weisse Krystalldrusen.

Das Bleisalz ist als amorpher, pulvriger Niederschlag, das Ammoniumsalz in Form kleiner, körniger Krystalle zu erhalten. [PINNER und KLEIN (171)].

Die Acetylverbindung $C_4H_5Cl_3(O \cdot C_2H_3O)COOH$ krystallisirt in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 84°.

Trichloroxyvaleriansäureäthyläther, $C_5H_6Cl_3O_3 \cdot C_2H_5$, erhältlich durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas, krystallisirt in zolllangen, bei 40° schmelzenden und bei 255° siedenden Nadeln. Wird dieser Aether in einem Ueberschuss von starkem alkoholischem Ammoniak aufgelöst, so erfolgt eine Ausscheidung von Krystallen; es

entstehen dabei zwei Körper, von denen der erste bei 113° schmilzt und die Formel $C_5H_7ClN_2O$ besitzt, der zweite, zwischen 117—119° schmelzend, die Zusammensetzung $C_5H_7ClNO_2$ zeigt. Erstere Verbindung fassen PINNER und KLEIN (l. c.) als das Amid einer Monochlorimidoangelikasäure auf, die andere Verbindung als das Keton des Monochlorangelactinsäureamids.

Monochlorvalerolactinsäure, $C_5H_7ClO_3$, ist durch Reduction der Trichlor-α-Oxyvaleriansäure mittelst Zink und Salzsäure zu erhalten, als ein Körper, der in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer löslich ist und bei 116—116·5° schmilzt.

Das Zinksalz, $(C_5H_6ClO_3)_2Zn$, ist undeutlich krystallisirt.

Das Kupfersalz, $(C_5H_6ClO_3)_2Cu$, ein in Wasser und Alkohol unlösliches, hellblaues Pulver.

Das Kalksalz ist krystallinisch zu erhalten.

Das Silbersalz, $C_5H_6ClO_3Ag$, scheidet sich nach dem Auflösen von Silberoxyd in heisser, wässriger Säure in schönen, perlmutterglänzenden, breiten Nadeln ab.

Monochlorangelactinsäure-Aethyläther, $C_5H_6ClO_3 \cdot C_2H_5$, durch Einleiten von Salzsäuregas in die weingeistige Säurelösung erhalten, ist ein schweres, bei 230° siedendes Oel.

Monochlorangelactinsäure-Isobutyläther, $C_5H_6ClO_3 \cdot C_4H_9$, wird analog der vorhergehenden Verbindung dargestellt; er siedet bei 235—240°.

Das Amid ist noch nicht erhalten worden.

Monochlordibromoxyvaleriansäure, $C_5H_7ClBr_2O_3$. Man versetzt die Monochlorsäure, welche in Eisessig gelöst ist, mit Brom; die Verbindung besteht aus in Aether löslichen, in Benzol unlöslichen, bei 169° schmelzenden Krystallen.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monochlorangelactinsäure wird nicht völlig reine Dichlorangelicasäure, $C_5H_6Cl_2O_2$, erzeugt.

γ-Oxyvaleriansäure, $CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Man gelangt zu dieser Säure von dem Anhydrid der Säure $C_5H_{10}O_2$, dem Valerolacton, dem nach FITTIG (172) die Formel

$$\begin{array}{l} CH_3 - CH - CH_2 - CH_2 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad C \text{———————} CO \end{array}$$

zukommt; dasselbe, eine bei 206—207° siedende und bei — 18° nicht erstarrende Flüssigkeit, findet sich nach M. GRODZKI (127) in den höher siedenden Antheilen des Holzessigs resp. in den nicht mehr krystallisirenden Laugen, welche man als Nebenprodukt bei der Darstellung von essigsaurem Natron aus Holzessig oder roher aus holzessigsaurem Kalk gewonnener Essigsäure erhält. Wie alle Oxysäuren, in denen die Hydroxylgruppe in γ-Stellung steht, ist auch diese wenig beständig, sie zerfällt mit der grössten Leichtigkeit in Lacton und Wasser.

MESSERSCHMIDT (165) hat das Valerolacton der γ-Bromvaleriansäure aus der Allylessigsäure gewonnen, welche er mit Wasser erhitzte, WOLFF reducirte, um zu ihm zu gelangen, reine Lävulinsäure in wässriger Lösung mit Natriumamalgam.

Beim Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser am Rückflusskühler enstehen die Salze der Oxyvaleriansäure, aus denen das Anhydrid beim Ansäuern und Erwärmen regenerirt werden kann.

γ-Oxyvaleriansaures Natron (236). Dieses bekommt TAFEL (155) durch Versetzen des Methylpyrrolidon mit concentrirter Natronlauge. RASCH (178) hat es aus dem γ-Oxyvalerianamid erhalten, dadurch, dass er letzteres mit Natronlauge behandelte.

γ-Oxyvaleriansaures Ammonium, $C_5H_9O_3(NH_4)$. Das Salz krystallisirt in kleinen sternförmig gruppirten Aggregaten, welche sich bilden, wenn γ-oxyvaleriansaurer Baryt genau mit neutralem, schwefelsaurem Ammonium ausgefällt wird.

γ-Oxyvaleriansaurer Baryt, $(C_5H_9O_3)_2Ba$, krystallisirt nicht, es bildet eine amorphe Masse.

γ-Oxyvaleriansaurer Kalk, $(C_5H_9O_3)_2Ca$, bleibt beim Verdunsten als weisse, porcellanartige Masse zurück.

γ-Oxyvaleriansaures Silber, $C_5H_9O_3Ag$. Die concentrirte Lösung des Bariumsalzes giebt mit Silbernitrat einen weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher in siedendem Wasser gelöst, sehr schöne, grosse, asymmetrische Krystalle ausscheidet [Wolff (133)]. Neugebauer stellt das Silbersalz dar, indem er die mit Salpetersäure neutralisirte Lösung des Lactons in Natronlauge mittelst Silbernitrat fällt (173).

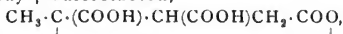
γ-Oxyvaleriansäure Aethyläther, $C_5H_9O_3 \cdot C_2H_5$. Nach Neugebauer geht das Silbersalz in diesen über (173), wenn ersteres mit Jodäthyl und zwar mit $\frac{3}{4}$ der theoretischen Menge behandelt wird. Bei wiederholter Destillation spaltet sich der Aether völlig in Alkohol und Valerolacton. Der Aether ist eine wasserhelle, schwach geistig riechende Flüssigkeit, die sich wohl mit Alkohol und Aether, nicht aber mit Wasser mischen lässt.

γ-Oxyvaleramid, $C_5H_{11}NO_2$. Es entsteht aus dem Aethyläther und auch aus dem Valerolacton durch Digestion mit dem zehnfachen Volumen bei 0° gesättigtem alkoholischen Ammoniak bei 100° und krystallisirt aus Aetheralkohol in schimmernden, bei 50° schmelzenden Blättchen.

Das Amid, $CH_3 \cdot CH(OH)CH_2 \cdot CH_2CO \cdot NH_2$, ist sehr unbeständig, es spaltet sich bei höherer Temperatur wieder in seine Componenten; verdünnte Säuren und Alkalien zersetzen es in wässriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur in gleicher Weise [Hermann Rasch (178)]. (Schmp. 56°).

Dioxyvaleriansaurer Baryt, $(C_5H_9O_4)_2Ba$, entsteht bei längerem Kochen des Bromvalerolacton mit Barytwasser. Eine Dioxyvaleriansäure konnte Messerschmidt aus diesem Salze nicht abscheiden.

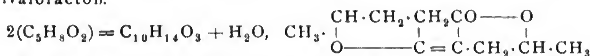
β-γ-Dicarboxy-γ-Valerolacton,



$$CH_3 \cdot C \cdot (COOH) \cdot CH(COOH)CH_2 \cdot COO,$$

entsteht nach Rasch (179) bei der Einwirkung nascenter Blausäure auf den Acetbernsteinsäureäther; eine einfachere direkte Darstellungsweise geben A. Michael und G. Tissot an (180); das Lacton ist ein in Aether schwer, in Wasser leicht löslicher Körper und stellt eine zweibasische Lactonsäure dar, in Nädelchen oder Prismen, welche bei 168° völlig schmelzen, krystallisirend. Er bildet mit Barium- und Calciumcarbonat gekocht Salze und zerfällt bei der trockenen Destillation glatt in Kohlensäure, Wasser und Pyrocinchonsäure ($C_6H_6O_3$), siehe auch Parker (181).

Divalonsäure. Das γ-Valerolacton liefert beim Behandeln mit Natrium oder mit mässig verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volumen concentrirte Säure und Wasser) nach Fittig und Rasch (237) einen Körper, der durch Zusammentreten von 2 Mol. Valerolacton unter Wasserabspaltung entstanden ist: Das Divalolacton.



$$2(C_5H_8O_2) = C_{10}H_{14}O_3 + H_2O, \quad CH_3 \cdot \begin{array}{l} CH \cdot CH_2 \cdot CH_2CO \text{---} O \\ O \text{------} C = C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3 \end{array}$$

Die feste, wachsartige Masse, die nicht krystallisirt, schmilzt bei 32°. Eine Methode das Divalolacton ganz rein zu erhalten, giebt W. D. Hoeffken (182), es ist dann luftbeständig, schmilzt bei 39° und siedet unter sehr geringer Zersetzung bei 309°; aus warmem Ligroïn scheidet es sich in schönen Gruppen feiner Nadeln ab. Beim Erwärmen des Divalolacton mit Natronlauge auf 80 bis 90° entsteht die Divalonsäure (Dimethyloxetoncarbonsäure), $C_{10}H_{16}O_4 = C_7H_9O_2(CH_3) \cdot COOH$, eine in gut ausgebildeten, weissen Täfelchen krystallisirende Säure, welche einbasisch ist und folgende Salze liefert:

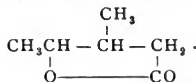
Diavalonsaures Silber, $C_{10}H_{15}O_4Ag$, in guten Krystallen.

Diavalonsaures Barium, $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ba$, amorph, glasig.

Divalonsaures Calcium, $(C_{10}H_{15}O_4)_2Ca$, eine amorphe, weisse Verbindung.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt hinaus, der bei 130° liegt, spaltet sich die Säure in Kohlensäure und Dimethyloxeton.

α-Methyl-γ-Oxyvaleriansäure. Das Bariumsalz dieser Säure wurde von GOTTSTEIN (183) aus dem Lacton durch dreistündiges Kochen mit Barytwasser dargestellt, das Lacton seinerseits durch Einwirkung von Wasserstoff im *status nascendi* auf die von CONRAD (184), BISCHOFF (185) und CONRAD und LIMPACH (186) erhaltene β-Acetoisobuttersäure; nach seiner Constitution ist dieses Lacton ein α-Methylvalerolacton (symmetrisches Caprolacton), $C_6H_{10}O_2$, dem folgende Strukturformel zukommt:



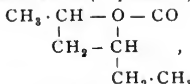
es bleibt in einer Kältemischung von — 17° noch flüssig, siedet constant bei 206° und löst sich nicht in jedem Verhältnisse mit Wasser.

Das Bariumsalz, $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$, der α-Methyl-γ-Oxyvaleriansäure ist krystallisirt nicht zu bekommen, es scheidet sich aus seinen Lösungen immer amorph aus.

Das Silbersalz wurde aus der concentrirten Lösung des Bariumsalzes durch Versetzen mit Silbernitrat als weisser, leicht löslicher und sich leicht schwärzender Niederschlag erhalten.

Zu demselben Methylvalerolacton gelangte KILIANI (187), als er concentrirte Jodwasserstoffsäure auf Saccharin (188), oder Jodwasserstoffsäure und rothen Phosphor auf Isosaccharin einwirken liess.

β-Methylvalerolacton resultirt aus der Reduction der β-Acetobuttersäure mittelst Natriumamalgam als eine klare, gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche bei 209—211° siedet, bei — 22° nicht fest wird, sich Wasser gegenüber wie das obige Lacton verhält und folgende Formel besitzt:



α-Aethyl-γ-Oxyvaleriansäure (Oxyheptylsäure). Das Bariumsalz dieser Säure [YOUNG (189)] ist aus dem α-Aethylvalerolacton hervorgegangen, welch letzteres aus der Aethylacetopropionsäure durch Anlagerung von Wasserstoff zu erzielen ist. Das α-Aethylvalerolacton (Heptolacton),

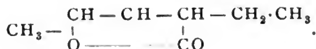
$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH - O - CO \\ \quad\;\; | \qquad\quad | \\ \quad CH_2 - CH \\ \qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\quad CH_2 \cdot CH_3 \end{array},$$

siedet constant bei 219·5°, erstarrt bei — 18° nicht, zeigt ein analoges Verhalten betreffend seiner Löslichkeit in Wasser, wie die anderen Lactone.

Das Barytsalz der α-Aethyl-γ-Oxyvaleriansäure, $(C_7H_{13}O_3)_2Ba$, durch Kochen des Lactons mit Barytwasser entstanden, ist sehr leicht löslich, krystallisirt nicht, sondern erstarrt zu einer weissen, porcellanartigen Masse.

Das Silbersalz, $C_7H_{13}O_3Ag$, krystallisirt aus der heiss gesättigten, wässrigen Lösung eines käsigen, weissen Niederschlages, welcher bei Zusatz von Silbernitrat zu der Lösung des Barytsalzes gefällt wird.

α-Aethyl-β-Methyl-γ-oxyvaleriansäure (Oxyoctylsäure), $C_8H_{14}O_2$. Ihr Lacton ist aus dem β-Aethylacetobernsteinsäureäther entstanden, es siedet bei 226—227° und giebt beim Kochen mit Barytwasser das Barytsalz der Säure, $(C_8H_{15}O_3)_2Ba$, als weisse, amorphe Masse und ein krystallinisches Silbersalz. In allen seinen Eigenschaften gleicht es dem Aethylvalerolacton, seine Strukturformel ist:



δ-Oxyvaleriansäure (238). Das Barytsalz dieser Säure entsteht durch Kochen des δ-Valerolacton mit überschüssigem Baryt; auf Zusatz von Silbernitrat zu der eingeengten Lösung des Barytsalzes erhält man eine gelblich weisse, krystallinische Fällung von δ-oxyvaleriansaurem Silber, $OH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2COOAg$.

α-Aethyl-δ-oxyvaleriansäure, $CH_2<{CH_2-CH_2\cdot OH \atop CH(C_2H_5)COOH}$, resultirt neben α-Aethyl-δ-valerolacton, $CH_2<{CH_2 ——— CH_2 \atop CH\cdot(C_2H_5)\cdot CO}>O$, aus β-Aethylpiperidon [WOLTER, ASCHAN (236)].

δ-Phenoxyvaleriansäure, $C_6H_5O\cdot CH_2\cdot CH_2CH_2CH_2COOH$, resultirt neben Kohlensäure, wenn γ-Phenoxypropylmalonsäure über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird; sie tritt in derben, wasserklaren Krystallen auf, welche bei 65—66° schmelzen und unter theilweisem Zerfall gegen 315—320° sieden. Das Silbersalz der Säure fällt beim Vermischen heisser Lösungen von Ammoniaksalz und Silbernitrat in mikroskopischen Nadeln aus.

Das δ-Phenoxyvaleronitril, $C_6H_5OCH_2CH_2\cdot CH_2CH_2CN$, erhält man beim Erhitzen der Säure mit Bleirhodanid als fast farbloses Oel, welches bei 299—304° siedet. Das Oel verdichtet sich mit Natronlauge gereinigt zu Krystallschuppen vom Schmp. 28—30°. Bei der Reduction mit metallischem Natrium und absolutem Alkohol liefert das Nitril ε-Phenoxyamylamin, $C_6H_5OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ [S. GABRIEL (239)].

α-Methyl-δ-phenoxyvaleriansäure, $C_6H_5O\cdot CH_2CH_2CH_2\cdot CH(CH_3)COOH$ [R. FUNK (238)], ist ein brauner, zäher Syrup, welcher durch Erhitzen der γ-Phenoxypropylisobernsteinsäure bis zum Aufhören der Gasentwicklung hervorgegangen ist, bei 327° als gelbes Oel fast völlig destillirt, in einer Kältemischung krystallinisch erstarrt und bei 36° schmilzt.

α-Methyl-δ-Phenoxyvaleronitril, $C_6H_5O\cdot CH_2\cdot CH_2CH_2\cdot CH(CH_3)CN$, wird erhalten, wenn die Säure mit Bleirhodanat erhitzt wird; das Nitril siedet gereinigt bei 300° als gelbes, klares Oel.

Bei der Reduction mit metallischem Natrium und absolutem Alkohol liefert das Nitril das β-Methyl-ε-phenoxyamylamin, $C_6H_5O(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2NH_2$.

α-Amidonormalvaleriansäure, $CH_3CH_2CH_2CH\cdot NH_2\cdot COOH$, bildet sich nach LIPP (151), wenn Butylaldehydammoniak in 30proc. Blausäure eingetragen wird; sie krystallisirt aus heissem Alkohol in atlasglänzenden Blättchen, welche sich in Wasser leicht lösen, in Lösung sauer reagiren und süss schmecken. Beim Erhitzen verflüchtigt sich der Körper, ohne vorher zu schmelzen. Nach ALFRED FÜRTH (152) ist er in Form von feinen, bei 237—240° schmelzenden Schüppchen zu erhalten, wenn α-Isonitrosovaleriansäure mittelst Zinn und Salzsäure reducirt wird. BAUM (153) bekam die Amidosäure neben Homoconiinsäure, $(C_8H_{17}O_2N)$, durch Oxydation des Coniins. Das »Butalanin«, welches SCHÜTZENBERGER durch Erhitzen von Eiweiss mit Bariumhydroxyd dargestellt hat, stimmt in seinen Eigenschaften mit dem der normalen Amidosäure überein (235).

Salzsaure Normalamidovaleriansäure, $C_3H_7 - {CHNH_2\cdot HCl \atop | \atop COOH}$. Aus der Lösung der Säure in Salzsäure erscheint sie in durchsichtigen, stark glänzenden, prismatischen Krystallen. Mit Platinchlorid giebt sie das Platinsalz der salzsauren Amidosäure, $(C_5H_{12}NO_2Cl)_2PtCl_4$, in gelbrothen, prismatischen Krystallen.

Salpetersaure Normalamidovaleriansäure, $C_3H_7\cdot {CH\cdot NH_2\cdot NO_3 \atop | \atop COOH}$. Die Amidosäure, in überschüssiger Salpetersäure gelöst, erzeugt prismatische Krystalle.

Schwefelsaure Amidosäure ist in krystallisirter Form nicht zu erhalten.

Normalamidovaleriansaures Kupfer, $(C_5H_{10}NO_2)_2Cu$. Die freie Amidosäure wird mit Kupferhydroxyd gekocht; aus der Lösung geht ein blau gefärbtes, undeutlich krystallisirtes Salz hervor.

Normalamidovaleriansaures Silber, $C_5H_{10}NO_2Ag$, entsteht, wenn Silberoxyd mit einer wässrigen Lösung der Amidosäure gekocht wird; es ist eine krystallinische Masse.

Trimethylamidonormalvaleriansäure.

Das Kaliumsalz des Jodids dieser Säure, $C_3H_7\cdot CHN(CH_3)_3J\cdot COOK$, erhält man, wenn man α-Normalamidovaleriansäure mit Jodmethyl und Kali behandelt; aus absolutem Alkohol krystallisirt es in langen, an der Luft zerfliesslichen Nadeln; mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure giebt dieses Salz ein Oel, welches allmählich zu einer metallglänzenden, grünen Krystallmasse des Perjodids der Base erstarrt. Letzteres wird durch Schwefelwasserstoff zum Jodid der Trimethylamidonormalvaleriansäure reducirt, welches aus jodwasserstoffhaltigem Wasser im monoklinen System mit 2 Mol. Krystallwasser anschiesst (Schmp. 181 bis 182°). Lässt man aus Alkohol krystallisiren, so erhält man würfelförmige Krystalle des Salzes, $[C_4H_8\cdot N(CH_3)_3(COOH)]_2J$. Aus dem ersten Jodid wurde das Chlorid und aus diesem das Platinsalz dargestellt, welche beide in Prismen krystallisiren; das letztere enthält 2 Mol. Wasser und schmilzt bei 219°, das Goldsalz bildet gelbe Blättchen vom Schmp. 160°.

Das oben erwähnte Kaliumsalz mit feuchtem Silberoxyd behandelt, spaltet nach dem Eindunsten der entstandenen Lösung, nach Entfernung des Jodsilber und nach dem Erhitzen des Reactionsproduktes auf dem Oelbade Trimethylamin und Wasser ab und es entsteht Propylidenessigsäure neben kleinen Mengen von α-Oxynormalvaleriansäure. [A. Menozzi und A. Pantoli (241)].

α-Anilido-n-valeriansäure, $C_{11}H_{15}NO_2$. Nach Rampini (154) ist die Säure aus ihrem Amide durch Kochen mit Salzsäure zu gewinnen. Die krystallinische Säure schmilzt zwischen 147—148°.

α-Anilido-n-valeriansäurenitril, $C_{11}H_{14}N_2$. Um es darzustellen, wird Anilin in ätherischer Lösung zu Blausäure zugesetzt; darauf lässt man normalen Butylalkohol zufliessen. Das feste Nitril krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 51°.

α-Anilido-n-valeriansäureamid, $C_{11}H_{16}N_2O$. Das Nitril, in concentrirte Schwefelsäure eingetragen, wird mit Ammoniak übersättigt. Das krystallinisch sich ausscheidende Amid schmilzt bei 92°.

γ-Amidovaleriansäure, $CH_3\cdot CH-NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH$. Tafel (155) erhält sie durch Reduction der Phenylhydrazinlävulinsäure mit Natriumamalgam und Essigsäure:

$$\underset{\underset{N_2H\cdot C_6H_5}{\|}}{CH_3\cdot C}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH + 4H = \underset{\underset{NH_2}{|}}{CH_3\cdot CH}\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH + C_6H_5NH_2.$$

Die Säure erstarrt zu völlig weissen, spröden Krystalldrusen vom Schmelzpunkt 193° (uncorr.), ist in Wasser sehr leicht löslich und reagirt neutral. Bei stärkerem Erhitzen geht sie in das Anhydrid über. Gegen concentrirte Salzsäure und auch gegen kochende Natronlauge ist die Amidosäure völlig beständig.

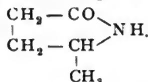
Das Hydrochlorat derselben krystallisirt aus Aether in glänzenden Blättchen.

Das Kali- und Natronsalz bilden amorphe, zerfliessliche, stark alkalisch reagirende Massen.

Das Platindoppelsalz ist in feinen, hellgelben Blättchen zu erhalten.

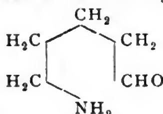
γ-**Amidovaleriansäureäthyläther**, entsteht durch Einleiten von Salzsäure in die Lösung der Säure in alkoholischer Salzsäure; er erscheint in atlasglänzenden Blättern vom Schmp. 92°.

γ-Amidovaleriansäureanhydrid, C_5H_9NO. Dasselbe wird erhalten durch Erhitzen der Säure im Oelbade auf 250—260°, geht unter einem Druck von 743 Millim. bei 248° über und erstarrt in einer Kältemischung zu prächtigen, farblosen Krystallen. TAFEL giebt ihm folgende Formel:

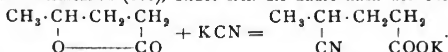


δ-Amidovaleriansäure, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. S. dies. Handw. (156).

Amidovaleraldehyd, $C_5H_{11}NO$, ein Körper, der von WOLFFENSTEIN (159) erhalten worden ist. Die Verbindung krystallisirt in weissen Blättchen vom Schmp. 39°, ist von starkem, eigenthümlichem Geruch, sehr leicht flüchtig in allen Lösungsmitteln, sehr leicht löslich und zeigt alle Eigenschaften eines Aldehydes. Seiner Struktur nach kommt ihm folgende Formel zu:



γ-Cyanvaleriansäure (160). Wird das durch Reduction der Lävulinsäure dargestellte Valerolacton mit Cyankalium in Röhren ca. 3—5 Stunden auf 280—290° erhitzt, so erhält man unter verschiedenen Destillationsprodukten eine zwischen 180—220° bei 100 Millim. Quecksilberdruck übergehende, gelbliche Fraction, welche bei gewöhnlichem Luftdruck unter theilweiser Zersetzung bei 275° siedet und in der Kälte langsam erstarrt. Aus Aether krystallisirt die Verbindung in kleinen, sich concentrisch zu Gruppen vereinigenden, bei 95—96° schmelzenden Prismen. Das Silbersalz bildet einen weissen, flockigen Niederschlag. Nach WISLICENUS (160), bildet sich die Säure nach der Gleichung:



Durch Verseifen der Säure bildet sich die α-Methylglutarsäure.

Valeramid, $CH_3(CH_2)_3CO \cdot NH_2$, findet sich natürlich in den nicht basischen Bestandtheilen des animalischen Theeres; es ist völlig identisch mit dem von DUMAS aus normalem Valeriansäureäthyläther (GMELIN, Handb. der Chemie, Bd. V, pag. 615) dargestellten Valeramid [H. WEIDEL und G. L. CIAMICIAN (161)]. Der Theer, aus dem alle Basen völlig entfernt waren, liefert dasselbe, und zwar die Fraction, welche bei 98—150° destillirt. Die Verbindung, anfangs flüssig, erstarrt und lässt sich durch Sublimation im Wasserstoffstrom in weisse, perlmutterglänzende, benzoësäureartige Blättchen umwandeln, welche bei 114—116° schmelzen und mit Alkalien oder Säuren behandelt, Normalvaleriansäure liefern.

Valeronitril, normales Butylcyanid C_5H_9N, $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2CN$, siedet bei 140·4° unter dem auf 0° reducirten Barometerstand von 739·3 Millim., sein spec. Gew. beträgt = 0·8164 bei 0° [LIEBEN und ROSSI (140)]. Um es zu erhalten, wird Chlor-, Jod- oder Brombutyl mit Cyankalium und Alkohol von 85 % auf 110° während zweier Tage erhitzt. —

Hell und Kitrosky (162) haben es isolirt aus den Oxydationsprodukten des Ricinusöls durch Salpetersäure.

II. Isopropylessigsäure, Isovaleriansäure, gewöhnliche (officinelle) Valeriansäure, inaktive Isovaleriansäure, Isobutylameisensäure.
$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH$.

Alle diese Säuren sind als wahrscheinlisch identisch mit der Isovaleriansäure anzusehen; sie zeigen jedoch in verschiedener Beziehung, so z. B. in ihren Salzen, Abweichungen von einander, und sie werden demgemäss, je nach ihrer Abstammung, getrennt von einander abgehandelt werden. — Ueberaus weit verbreitet ist das Vorkommen dieser Säuren in der Natur: Das Pflanzenreich bietet sie fertig gebildet in der Valerianawurzel, *Valeriana officinalis* [Grote (2), Trommsdorf (21)], in den reifen Beeren und der Rinde von *Viburnum Opulus* (1) [Moro (20)], im Splint von *Sambucus nigra*, in der Wurzel von *Angelica Archangelica* [Meyer, Zenner (22)], und von *Athamanta Oreoselinum* (23) [Schnedermann (23), Winkler], in den Blüthen und im Kraut von *Anthemis nobilis* L., in den Früchten von *Humulus Lupulus* [Ossipow (24)], und von *Gingko biloba* [Béchamp (25)], in der *Asa foetida*, [Hlasiwetz (26)] und anderen mehr. Im Thierreich finden wir sie vor im Delphinöl, im Fischthran und im Wollfett (27), im Fussschweiss [Brendeke (28)] und anderen thierischen Sekreten, auch im Käse [Ilijenko (12)] u. s. w.: Welche von den Valeriansäuren in diesen thierischen und pflanzlichen Organen resp. Secreten enthalten ist, ist noch nicht in allen Fällen genau untersucht.

1. Isopropylessigsäure, Isovalerianessigsäure, gewöhnliche Valeriansäure. Sie bildet sich bei der Oxydation des optisch inaktiven Amylalkohol [Dumas und Stas (9 und 11), (Duclaux (19a)], beim Faulen von Albuminaten, daher in altem Käse, bei der Oxydation von Leim [Schlieper (29)] und Albuminaten [Guckelberger, (14)] mittelst Chromsäure. Aus Isobutylcyanid und Kali [Erlenmeyer (30)]; aus Essigäther durch successives Behandeln mit Natrium und Isopropyljodid [Frankland und Duppa (17)] und aus Monochlorvaleral [Popoff und Pavlewsky (17a)].

Darstellung der Isovaleriansäure.

a) Aus dem Fuselöl.

Nachdem C. Stalmann (15) auf den Unterschied aufmerksam gemacht hatte, der zwischen der Krystallisationsfähigkeit der Barytsalze der Säure aus der Baldrianwurzel einerseits und aus dem Amylalkohol anderseits zu Tage trat, welcher darin bestand, dass das der ersteren immer in grossen Blättern krystallisirte, während das des letzteren nicht zur Krystallisation zu bringen war, haben Frankland und Duppa (17) gefunden, dass die aus optisch aktivem Amylalkohol dargestellte Valeriansäure ein Polarisationsvermögen von + 39—40° besitzt. Sie hielten es demnach für höchst wahrscheinlich, dass der inaktive Alkohol eine inaktive Säure geben würde, eine Annahme, die durch Erlenmeyer und Hell ihre Bestätigung gefunden hat. Zur Trennung der beiden Amylalkohole empfiehlt sich das Verfahren von Pasteur (16), welcher durch seine Untersuchungen die Existenz zweier verschiedener Amylalkohole im Kartoffelöle festgestellt hat, von welchen der eine den Strahl des polarisirten Lichtes nach links abdreht, der andere optisch inaktiv ist — ein Verfahren, welches sich darauf gründet, dass der amylschwefelsaure Baryt von aktivem Amylalkohol ungefähr 2½ mal löslicher ist, als der von inaktivem. Erlenmeyer und Hell wenden zur

Darstellung der Amylätherschwefelsäure die von KEKULÉ gegebene Vorschrift an (19). Um eine möglichst grosse Ausbeute an Isovaleriansäure zu haben, wird die Oxydation des inaktiven Amylalkohols mittelst einer 5 proc. Chromsäurelösung ausgeführt durch Erhitzen des Gemisches am Rückflusskühler während mehrerer Stunden so lange, bis ein Geruch von Amylalkohol nicht mehr wahrnehmbar ist; nach der Destillation wird das Destillat mit kohlensaurem Natron gesättigt, eingedampft, das Salz in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt; das abgeschiedene Oel wird sodann getrocknet und fractionirt. Nach öfterem Fractioniren gelingt es, aus dem Silbersalz ein Produkt zu erhalten, welches constant bei 171·5 unter 721·8 Millim. Druck (nicht korrigirt), nach BALBIANO und KAHLBAUM (72) bei 174·1 unter 724 Millim. siedet. Das specifische Gewicht beträgt bei 0° 0·9465, bei 20° 0·9285. Das Polarisationsvermögen der so bereiteten Säure ist anfangs schwach; es beträgt im 50 Centim.-Rohr nur + 1·0—1·5°. Durch Umkrystallisiren des Barytsalzes und Wiederabscheiden der Säure wird sie völlig inaktiv erhalten. W. ROGERS (242) erhielt durch Erhitzen von völlig gereinigtem Fuselöl mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100° Alkohol und aus diesem durch Oxydation mit Kaliumbichromat Valeriansäure, deren Siedepunkt unter 768 Millim. Druck bei 174·5—175·3 lag; $\alpha_D = + 13·9°$ entsprechend einer Drehung von 26° in 200 Millim. langen Röhren. Vergleiche auch GUYE und CHAVANNE (243).

Ihr Silber- und Barytsalz stimmt in seinem physikalischen und chemischen Verhalten völlig überein mit denen, welche aus der Wurzel und aus Cyanbutyl zu erhalten sind.

b) Aus der Baldrianwurzel *(Acidum valerianicum e radice)*.

Um aus ihr die Säure zu erhalten, verfährt man nach WITTSTEIN (82) auf folgende Weise: 20 Thle. der zerkleinerten Wurzel destillirt man mit 100 Thln. Wasser unter Zusatz von 30 Grm. Phosphorsäure auf 10 Kilogrm. Wurzeln (HAGER), fügt, nachdem etwa 30 Thle. saures Wasser übergegangen sind, die gleiche Menge Wasser der rückständigen Flüssigkeit hinzu, destillirt abermals dieselbe Menge und wiederholt solches noch einmal. Die drei mit einander vereinigten Destillate befreit man von dem darauf schwimmenden Oele (Baldrianöl), — welch letzteres aus einem bei 155—160° siedenden Terpene $C_{10}H_{16}$ besteht, — sättigt mit Natriumcarbonat, dampft in einem kupfernen Kessel bis auf 7 Thle. und zuletzt in einer Porzellanschaale zur Trockne ein und destillirt die Lösung von 5 Thln. trocknen Rückstandes in 5 Thln. Wasser mit einem Gemisch von 4 Thln. Vitriolöl und 8 Thln. Wasser in einer Retorte bis fast zur Trockne. Man hebt darauf die übergegangene, noch Wasser haltende ölige Säure von dem wässrigen Destillat ab und rectificirt sie für sich, indem man die Vorlage wechselt, sobald statt einer milchigen Flüssigkeit die klare ölige Säure übergeht.

Man besitzt ausser dieser noch verschiedene andere, mehr oder minder abweichende Vorschriften, wobei man entweder von der Ansicht ausging, dass die Wurzel einen Theil der Säuren an Basen gebunden enthalten sollte, andere wiederum annahmen, dass in der Wurzel ein ätherisches Oel enthalten sei, welches an der Luft, namentlich in Gegenwart von freiem Alkali, sich zu Valeriansäure oxydire. Diese verschiedenen Recepte haben jedoch heute nur historisches Interesse, da Isovaleriansäure jetzt fast ausschliesslich aus Amylalkohol bereitet wird. [Siehe auch SCHMIDT (244)].

Die aus der Baldrianwurzel erhaltene reine Säure siedet nach ERLENMEYER und HELL (l. c.) constant bei 171—173° unter 718·3 Millim. Druck. Ihr specifisches Gewicht beträgt bei 0° 0·9462, bei 18·8° 0·9299. Das Drehungsvermögen der Fraction 171—173° im 50 Centim.-Rohr beträgt 5·0°. Durch Umkrystallisiren des Barytsalzes und durch Ausscheiden der Säure aus demselben wurde eine optisch völlig inaktive Säure erhalten; das Silbersalz und das Barytsalz stimmen in ihren Formen und Eigenschaften mit den entsprechenden Salzen der aus Isobutylcyanür gewonnenen Säure überein.

Eigenschaften der Valeriansäure.

Die Valeriansäure bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von durchdringendem, lange haftendem käseartigen Geruch und von scharfem, ätzend saurem Geschmack [GORUP-BESANEZ (245)]; sie findet als Heilmittel Anwendung und zwar gelangt nach der Pharm. germ. Ed. I nicht die wasserfreie Säure $C_5H_{10}O_2$, sondern deren Hydrat $C_5H_{10}O_2 + H_2O$ zum Gebrauch, das früher in der Pharmacie als Baldriansäuretrihydrat bezeichnet wurde. Das specifische Gewicht dieses Hydrates beträgt nach SCHMIDT (244) bei 15° 0·945; zur Prüfung der guten Beschaffenheit der officinellen Baldriansäure vergl. SDHMIDT l. c.

Das beobachtete Molekularvolumen der Isovaleriansäure ist nach LOSSEN (70) beobachtet = 130·2, berechnet = 127·7.

Calorimetrische Untersuchungen über die Valeriansäure und ihre Salze finden sich bei STOHMANN (73), elektrochemische Versuche über valeriansaures Natron, Kali und Lithion bei OSTWALD (74), Bestimmungen über die Molekulargrösse einzelner Salze (75) und Affinitätsgrösse der Valeriansäure (76); die innere Reibungsconstante und die specifische Zähigkeit der Isovaleriansäure ist von J. TRAUBE (77) festgestellt, Messungen der Dampfspannung der Isovaleriansäure sind von A. RICHARDSOHN (79) angestellt worden.

Leitet man die Valeriansäure durch eine schwach rothglühende, mit Glasstückchen gefüllte Glasröhre, so zerfällt sie in verschiedene Produkte, wie Kohlensäure, Kohlenoxyd, Aethylen, Propylen und Butylen (234).

Die Valeriansäure ist ein schlechter Leiter des galvanischen Stromes. Leitet man denselben durch eine einigermaassen concentrirte, wässrige Lösung von valeriansaurem Kali, so erfolgt eine Zersetzung in Kohlensäure, Butyl, Butylen $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C=CH_2\right.$ [BUTLEROW 232]$\Big)$ und Valeriansäure-Butyläther [KOLBE (233)].

Versuche, welche ERLENMEYER und HELL (55) mit derjenigen Valeriansäure angestellt haben, welche sie aus Leucin, das sie als Repräsentanten der aus Eiweisskörpern entstehenden Valeriansäure betrachten, gewannen durch Oxydation desselben mit chromsaurem Kali oder mit Braunstein und Schwefelsäure, veranlasste sie zu der Annahme, dass sich diese Valeriansäure ebenso verhält, wie diejenige aus der Wurzel und aus Amylalkohol: dass nämlich das Leucin, aus elastischem Gewebe und verschiedenen Eiweisskörpern, fast immer aus zwei Säuren in wechselndem Verhältniss zu bestehen scheint, von welchem die eine inaktive Isobutylameisensäure ist, während die andere jene optisch aktive ist, deren Barytsalz sich durch grössere Löslichkeit und geringere Krystallisationsfähigkeit auszeichnet.

Valeriansäure aus optisch aktivem Amylalkohol.

Um zu ihr zu gelangen, haben ERLENMEYER und HELL den aktiven Amylalkohol, welcher, wie bereits oben erwähnt, nach den Untersuchungen von

Pasteur von dem inaktiven zu trennen ist, mit 5% Chromsäurelösung oxydirt, und wie bei letzterem beschrieben wurde, verarbeitet. Die Ausbeute war zu gering, um ganz reine Produkte zu erhalten. Der erhaltene Körper sott bei 168—171°. Das Polarisationsvermögen betrug + 39 bis 40°. Das Silbersalz verhielt sich, was seine Löslichkeit und seine Krystallform anbetraf, völlig übereinstimmend mit dem entsprechenden Salze der aus inaktivem Alkohol gewonnenen Säure; dagegen wies das Verhalten des Barytsalzes eine Verschiedenheit von dem anderen auf, indem seine Lösung Wochen bis Monate lang ein dicker Syrup blieb, aus dem sich erst nach langem Stehen Krystalle abschieden, welche von der Mutterlauge durch kein Mittel völlig befreit werden konnten. Das Salz ist in Alkohol fast in jedem Verhältniss löslich, in Aether dagegen unlöslich.

Um reine, optisch aktive Valeriansäure sich zu verschaffen, haben Erlenmeyer und Hell, nachdem Versuche, die Trennung der beiden Säuren durch die verschiedenen Barytsalze oder durch partielle Oxydation [Pedler (61)] oder durch fractionirte Destillation zu ermöglichen, erfolglos geblieben waren, folgendes Verfahren eingeschlagen, welches zu einem günstigen Resultate führte. Sie verseiften Valeriansäure-Amyläther und -Alkohol und gewannen dadurch reine Produkte, welche einen Vergleich beider Säuren besser gestattete. Die aktive Valeriansäure drehte im 50 Centim.-Rohr + 48·7° und sott 1 bis 1·5° niedriger, als die inaktive und zwar bei 172·5 bis 173·5° gegen 173·5 bis 174·5°, in beiden Fällen unter 721 Millim. Druck. Eingehende Untersuchungen über das Drehungsvermögen der Valeriansäure und ihrer Aether finden sich bei A. Guye und L. Chavanne (54a). Das specifische Gewicht und die Ausdehnung der inaktiven Säure wurde übereinstimmend mit den früheren Bestimmungen gefunden, die aktive Säure hatte dagegen ein höheres Gewicht. Es wurde gefunden:

bei 0° = 0·9505
bei 19·5° = 0·9331 bezogen auf Wasser von 4°
bei 0° = 0·9507
bei 19·5° = 0·9343 bezogen auf Wasser von derselben Temperatur.

Das Polarisationsvermögen des aktiven Amylalkohols und der aktiven Valeriansäure kann in geringer Zeit ausgelöscht werden, man braucht die Flüssigkeit dazu nur mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure höchstens ¼ Stunde auf 200° zu erhitzen.

Das Verhalten des aktiven und inaktiven Alkohols, sowie der Säure, ist oxydirenden Substanzen gegenüber ein völlig gleiches; die Oxydation geht sehr leicht vor sich, wenn ein Gemisch, bestehend aus 2 Vol. Wasser, 1 Vol. englischer Schwefelsäure mit so viel saurem, chromsaurem Kali, als sich in der verdünnten Säure zu lösen vermag, angewandt wird. Das Destillat der oxydirten Säure enthält nur Essigsäure neben unveränderter Valeriansäure.

Bei der Oxydation der aus Gährungsamylalkohol bereiteten Valeriansäure mittelst einer alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat erhielt v. Miller (215) eine in schönen Krystallen ausgebildete, zwischen 69·5 und 70° schmelzende Säure, welche die Zusammensetzung einer Angelikasäure besitzt.

Nach Erlenmeyer und Hell (55) und Conrad und Bischoff (62) ist es möglich, dass die aktive Valeriansäure eine molekulare Verbindung aus Iso butylameisensäure und Methyläthylessigsäure wäre.

c) Isopropylessigsäure.

Diese Säure haben FRANKLAND und DUPPA (17) und CONRAD und BISCHOFF (62) aus Essigäther und Isopropyljodid erhalten. Siedep. 175°; ihr specifisches Gewicht ist 0·95357° bei 0°; sie ist inaktiv. Ihr Bariumsalz ist fast unlöslich in Alkohol von 99%; vom Silbersalz lö en 100 Thle. Wasser bei 20° 0·192 Thle. der Säure.

d) Valeriansäure aus dem Harzöl.

Die Säure, welche nach RENARD (71) aus dem Harzöl gewonnen wurde, siedet bei 173—175°; ihre Dichte beträgt bei 16° 0·941. Sie unterscheidet sich von der gewöhnlichen Valeriansäure nur durch das Zinksalz, $(C_5H_9O_2)_2Zn + 3H_2O$. Letzteres erhält man, indem man eine wässrige Lösung der Valeriansäure mittelst Zinkcarbonat sättigt; es ist in der Kälte löslicher als in der Wärme; es enthält stets 3 Mol. Wasser, welche es in trockner Luft verliert.

Salze der Isovaleriansäure.

Die Salze sind, frisch dargestellt und in trocknem Zustande, fast geruchlos; beim Aufbewahren, besonders aber beim Zutritt der Luft, nehmen sie nach kurzer Zeit den Geruch nach Valeriansäure an, indem sie sich theilweise in basische Salze verwandeln. Sie fühlen sich zum Theil fettig an und reagiren in wässriger Lösung meist schwach sauer; die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser sehr leicht, die Metallsalze sind hingegen schwerer löslich. Letztere zeichnen sich dadurch aus, dass sie in der Kälte löslicher sind als in der Wärme. Man erhält sie durch Uebersättigen der Metalloxyde oder ihrer kohlensauren Verbindungen mit Valeriansäure und Eindampfen zur Krystallisation, die schwer löslichen Salze auch durch doppelte Zersetzung. Einige Salze der Valeriansäure finden arzneiliche Anwendung.

Valeriansaures Kali, $C_5H_9O_2K$, ist eine gummiartige, nicht krystallinische Masse von stechendem, schwach alkalischem Geschmack.

Valeriansaures Natron, $C_5H_9O_2Na$, kann krystallisirt erhalten werden, wenn man die zur Syrupconsistenz eingedampfte Lösung langsam über Schwefelsäure bei 32° verdunsten lässt; mit saurem, schwefligsaurem Natrium giebt die Valeriansäure eine krystallinische Verbindung [LOIR (78)].

Valeriansaures Lithion, $C_5H_9O_2Li + 2H_2O$, krystallisirt in kugelig warzenförmigen Massen.

Valeriansaures Ammonium, $C_5H_9O_2 \cdot NH_4 \cdot 2C_5H_{10}O_2$ [nach STALMANN (18)], in federartigen, feinen, schwach sauren Krystallen; durch Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure zerlegt es sich in Butylcyanür (Valeronitril) und Wasser (KOLBE, Lehrbuch d. organ. Chemie).

Officinell ist ein Ammoniumvalerianat $C_5H_9(NH_4)O_2$; es wird in wässriger Lösung — *Liquor ammonii valerianici* — angewandt, welche wie *Liquor ammonii acetici* 15% des dementsprechenden Salzes [SCHMIDT (244)] enthält.

Valeriansaurer Baryt, $(C_5H_9O_2)_2Ba$, krystallisirt nach STALMANN mit 2 Mol. Krystallwasser, welches zum Theil schon beim Liegen an der Luft, zum Theil aber erst bei höherer Temperatur entweicht. Nach ERLENMEYER und HELL krystallisirt das Barytsalz beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in mehr nadelförmigen Blättchen, beim Erkalten seiner heiss gesättigten Lösung in grösseren und breiteren Blättchen ganz ebenso wie das Salz der Isobutylameisensäure und zwar in beiden Formen ohne Krystallwasser. Die Krystalle gehören dem triklinen System an. Die wässrige Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, rascher beim Kochen zersetzt. Es enthalten 100 Thle. Lösung bei 18° 46 Thle. bei 16° 44 Thle. valeriansauren Baryt. Die Krystalle bleiben an trockener Luft unverändert, sind in absolutem Alkohol sehr schwer löslich und rotiren auf das Wasser geworfen mit grosser Geschwindigkeit, wie die des Silbersalzes.

Valeriansaures Strontium, $(C_5H_9O_2)_2Sr$, krystallisirt beim Verdampfen der wässrigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in blättrigen Formen [STALMANN (18)].

Valeriansaurer Kalk, $(C_5H_9O_2)_2Ca + 3H_2O$, krystallisirt in seideglänzenden, sehr dünnen, zu Bündeln vereinigten Nadeln [BARONE (80)]; das in der Wärme ausgeschiedene Salz pflegt mehr oder minder basisches Salz zu enthalten (vergl. die Salze der normalen Valeriansäure).

Valeriansaure Magnesia, $(C_5H_9O_2)_2Mg$. Beim raschen Eindunsten erhält man das Salz in Krusten, bei langsamem Verdunsten in büschelförmig vereinigten, durchsichtigen, an der Luft verwitternden Säulen.

Valeriansaure Thonerde, erstarrt als talgartige, leicht zerreibliche Masse.

Valeriansaure Beryllerde, gummiartige Masse.

Valeriansaure Zirconerde, hinterlässt eine weisse, amorphe Masse.

Valeriansaures Eisenoxydul, schwarzbraunes Gerinnsel (KOLBE).

Valeriansaures Eisenoxyd, ein rother Niederschlag von variirender Zusammensetzung.

Valeriansaures Mangan, $(C_5H_9O_2)_2Mn$, schiesst aus der Lösung in stark glänzenden, rhombischen Tafeln an.

Valeriansaures Zink, $(C_5H_9O_2)_2Zn$, Blättchen; löslich in 90—100 Thln. kaltem Wasser; Das officinelle *Zincum valerianicum* besitzt die Formel $(C_5H_9O_2)_2Zn + H_2O$ (245). $(C_5H_9O_2)_2Zn \cdot 2NH_3$, ist ein Salz, welches LUTSCHAK (81) beim Ueberleiten von trocknem Ammoniak über obiges Zinksalz erhalten hat.

Valeriansaures Kobaltoxydul, aus der syrupdicken Lösung entstehen in der Kälte violett rothe, durchsichtige, luftbeständige Säulen.

Valeriansaures Nickeloxydul, ein blassgrünes Pulver.

Valeriansaures Bleioxyd, $(C_5H_9O_2)_2Pb$, weisse, glänzende Krystallblättchen.

Valeriansaures Wismuthoxyd (82) (WITTSTEIN), von der Zusammensetzung $3BiO_3 \cdot 2C_5H_9O_2 + 4H_2O$, ein weisses, lockeres Pulver. Das officinell als *Bismuthum valerianicum* bezeichnete Salz ist ein basisches Wismuthvalerianat von unbestimmter Zusammensetzung (244).

Valeriansaures Kupfer, $(C_5H_9O_2)_2Cu + H_2O$, monokline Blättchen.

Valeriansaures Quecksilberoxyd, $C_5H_9O_2)_2Hg$, kann in weissen, zarten Nadeln erhalten werden.

Valeriansaures Silber, $C_5H_9O_2Ag$. Wird die Lösung der Säure in Wasser mit Silbernitrat gekocht, filtrirt und im Vacuum eingedampft, so bleiben schöne und sehr leichte, perlmutterglänzende Blättchen zurück, welche sich am Lichte ziemlich gut halten und etwas nach der Säure riechen. In kaltem Wasser ist das Salz schwer löslich, 100 Thle. Wasser lösen bei 21° 0·185 Thle., bei 10° 0·187 Thle. (FRANKLAND und DUPPA). In warmem Wasser ist es leicht löslich. In grossen, stark glänzenden Blättchen, welche dem triklinen System angehören, ist das Salz aus Lösungen zu erhalten, welche etwas freie Säure, besonders Essigsäure enthalten. In absolutem Alkohol ist es schwer löslich. Es verhält sich, was seine Löslichkeit anbetrifft, genau wie das entsprechende Salz der Isobutylameisensäure.

Valeriansaures Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 \cdot C_5H_{10}O_2$. Das Salz ist durch Zersetzen von valeriansaurem Natron mit schwefelsaurem Chinin in Nadeln zu bekommen (18, 18a). B. L. BONAPARTE.

Eingehende Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften der folgenden Aether der Isovaleriansäure finden sich bei SCHUHMANN (84), ELSÄSSER (85), R. SCHIFF (86 und 87).

Isovaleriansäure-Methyläther, $C_5H_9O_2 \cdot CH_3$, entsteht nach PIERRE und PUCHOT (83), wenn trocknes valeriansaures Kali und Methylalkohol mit Schwefelsäure versetzt werden; es ist eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit von starkem, gewürzhaftem Geruch, welcher an reife Bananen erinnert. Siedep. 116·7° unter 760 Millim., spec. Gew. bei 0° = 0·900650.

Isovaleriansäure-Aethyläther, $C_5H_9O_2 \cdot C_2H_5$, durch Destillation von valeriansaurem Kali mit Alkohol und Schwefelsäure erhalten, ist eine wasserhelle Flüssigkeit von starkem Obstgeruch (Reinetteäpfel oder *Mentha aquatica*)

Siedep. 134—135° unter 758·4 Millim., spec. Gew. bei 0° = 0·8882, bei 18° = 0·87166. Concentrirtes Ammoniak verwandelt ihn in Valeramid, Kalilauge zersetzt ihn in valeriansaures Kali.

Acetvaleriansäureäther, $\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CH\cdot CH(COCH_3)COO\cdot C_2H_5$, bildet sich nach DEMARÇAY (88) durch Einwirkung von Jodisopropyl auf Natriumacetessigäther; er siedet bei 200—202 unter 758 Millim. und färbt Eisenchlorid roth-violett.

Lässt man Natrium auf den valeriansauren Aethyläther reagiren, so entstehen nach GREINER (89) und WANKLYN (90),

Divalerylen-Divaleriansäure, $C_{20}H_{34}O_3$,
Isovaleryl-Isovaleriansaures Aethyl, $C_{12}H_{22}O_3$,
Aethylisoamylvaleral, $C_{12}H_{26}O_2$

und andere Verbindungen.

Bei der Einwirkung eines Ueberschusses von Natrium auf den Aether bilden sich nach OLGA WOHLBRÜCK (91), folgende Körper.

1. Valerovaleriansäureäther-Isopropylisovalerylessigäther,



$$\frac{CH_3}{CH_3}\!>\!CH\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH\left(CH\frac{CH_3}{CH_3}\right)COOC_2H_5$$

als eine bei 204—207° unter 722 Millim. Druck siedende hellgelbe, aromatisch riechende Flüssigkeit, welche sich durch grosse chemische Indifferenz auszeichnet.

2. Oxycaprinsäure, $C_{10}H_{20}O_3$, vom Schmp. 120°, welche als Reductionsprodukt des Isopropylisovalerylessigäthers anzusehen ist. HANTZSCH (92) hält den von WOHLBRÜCK als Isopropylisovalerylessigäther angesprochenen Körper für Aethoxylcaprinsäureäther.

Isovaleriansäure-α-Chloräthyläther, $C_5H_9O_2\cdot CHCl\cdot CH_3$, [BEILSTEIN (93)], Isovaleriasäure-Propyläther, $C_5H_9O_2\cdot C_3H_7$.

a) Normalpropyläther, Siedep. 155·9 unter 760 Millim.; spec. Gew. = 0·880915 bei 0°. Der durch Behandeln von Propylalkohol und valeriansaurem Kali mit Schwefelsäure hergestellte Aether (83, 84) ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche mit viel Luft eingeathmet nach reifen Quitten riecht; seine Dämpfe sind sehr betäubend.

b) Isopropyläther, Siedep. 142° bei 756 Millim.; spec. Gew. = 0·8702 bei 0°, 0·8538 bei 17° [SILVA (95)], aus valeriansaurem Silber und Isopropyljodür gebildet.

Dichlorpropyläther, $C_2H_3O_2\cdot C_3H_5Cl_2$, siehe Isovalerodichlorhydrin.

Isovaleriansäure-Isobutyläther, $C_5H_9O_2\cdot C_4H_9$. Einer Mischung von Butylalkohol und trocknem valeriansaurem Kali wird nach und nach Schwefelsäure zugesetzt (83), Siedep. 168·7 unter 760 Millim., spec. Gew. bei 0° = 0·873599.

Isovaleriansäure-Isoamyläther, $C_5H_9O_2\cdot C_5H_{11}$, aus dem Gährungsamylalkohol dargestellt, ist identisch mit dem aus Cyanbutylalkohol bereiteten [BALBIANO (96)]. Siedep. = 190·3° unter 748 Millim.; spec. Gew. = 0·8700 bei 0°; dreht stärker nach rechts als der Isobutyläther. Der Amyläther besitzt einen sehr starken, nach Verdünnung mit dem 5—6 fachen Volumen Alkohol sehr angenehm aromatischen Geruch nach Aepfeln und kommt unter dem Namen »Aepfelöl« als Aroma im Handel vor.

Produkte, welche bei der Einwirkung von Natrium auf Isoamyläther entstehen, so Nonylalkohol, Siedep. 205—212°, Decylalkohol Siedep. 225—230 und Andere mehr siehe LOURENÇO, A. d'AGUIAR (97) und PIERRE und PUCHOT (94)].

Isovaleriansäure-Octyläther, $C_5H_9O_2 \cdot C_8H_{17}$, farblose, ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch und Geschmack, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Er siedet bei 249—251° und hat das spec. Gew. 0·8624 bei 16°. Dargestellt wird er durch Erhitzen des Bromoctyls mit einer alkoholischen Lösung von valeriansaurem Kali in zugeschmolzenen Röhren [ZINCKE (98)].

Isovaleriansäure-Cetyläther, $C_5H_9O_2 \cdot C_{16}H_{33}$, bildet sich beim Behandeln einer Mischung von Valeriansäure und Cetylalkohol und ist eine farblose, fettartige Masse, die bei 25° schmilzt, aber schon bei 20° wieder völlig erstarrt. Das spec. Gew. ist = 0,852 bei 20° und der Siedep. liegt unter einem Druck von 202 Millim. zwischen 280—290° [DOLLFUS (99)].

Isovaleriansäure-Allyläther, $C_5H_9O_2 \cdot C_3H_5$. Bei der Vereinigung von Jodallyl mit valeriansaurem Silber bildet sich unter starker Wärmeentwicklung Jodsilber und eine ätherische Flüssigkeit, welche gereinigt farblos ist, bei 162° siedet und aromatisch riecht. Er ist leichter als Wasser, in dem er unlöslich ist, in Alkohol und Aether löst er sich sehr leicht. Sein Dampf verbrennt mit leuchtender Flamme [CAHOURS und HOFMANN (100)].

Aethylenmonoïsovalerat (einfach Valeriansäure-Glycoläther), $C_5H_9O_2 \cdot C_2H_4 \cdot OH$. Aequivalente Mengen Glycol und Valeriansäure werden auf 200° erhitzt; farblose ölige Flüssigkeit, leichter als Wasser und unlöslich in diesem, in Aether und in Alkohol in allen Verhältnissen lösbar; er siedet bei 240° [LOURENÇO (101)].

Aethylendiisovalerat (zweifach Valeriansäure-Glycoläther), $(C_5H_9O_2)_2$ C_2H_4, eine ölartige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, deren Bildung erfolgt, wenn überschüssige Valeriansäure auf die vorige Verbindung einwirkt. Siedep. 255°.

Acetoïsovalerat, farblos, ölig, siedet bei 230 [LOURENÇO (101)].

Aethylidenvalerianacetat, $CH_3CH \cdot O \cdot C_5H_9O(OC_2H_3O$. Man behandelt essigsaures Silber mit Aethylidenvalerochlorhydrin; siedet zwischen 194—199° und besitzt das spec. Gew. 0·991 [RUEBENKAMP (102)].

Aethylidenvalerochlorhydrin, $CH_3 \cdot CH \cdot OC_5H_9OCl$, aus Aldehyd und Valerylchlorid dargestellt, ist eine farblose Flüssigkeit, sie siedet bei 162° uncorrigirt und hat das spec. Gew. 0·997 bei 15° [RUEBENKAMP (102)].

Aethylidendiisovalerianat, $CH_3 \cdot CH_3(O \cdot C_5H_9O)_2$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche aus dem vorigen Körper und valeriansaurem Silber gewonnen wird, bei 225° (corrigirt) siedet, und das spec. Gew. 0·947 bei 15° besitzt.

Aethylidenacetoïsovalerianat, $CH_3 \cdot CH(OC_2H_3O)(O \cdot C_5H_9O)$, entsteht bei der Einwirkung von valeriansaurem Silber auf Aethylidenacetochlorhydrin; siedet zwischen 194—199° und hat das spec. Gew. 0·991 bei 15° (RUEBENKAMP)].

Trimethylendiisovalerianat, $CH_2 \cdot C_5H_9O_2 — CH_2 — CH_2 \cdot C_5H_9O_2$, farblose, ölige Flüssigkeit, mit einem leichten Geruch nach Essigsäure, löslich in 8—10 Theilen Wasser; siedet bei 209—210° (corrigirt); die Dichte beträgt 1·070 bei + 19° [REBOUL (103)].

Glycerinisovalerin (Monovalerin, Monophocenin), $C_3H_5(OH)_2 \cdot C_5H_9O_2$, entsteht durch dreistündiges Erhitzen von Valeriansäure mit überschüssigem Glycerin auf 200°; es ist ein Oel vom spec. Gew. 1·100 bei 0° [BERTHELOT (104)].

Isovalerodichlorhydrin, $C_3H_5Cl_2 \cdot C_5H_9O_2$ [TRUCHOT (105)]. Diesen Körper erhält man aus einem Gemisch von Epichlorhydrin und Valerylchlorür nach zweistündigem Erhitzen auf 100° als farblose, etwas zähflüssige Masse, welche das spec. Gew. 1·149 bei 11° hat und unter 737 Millim. Druck bei 245° siedet.

Glycerindiisovalerin (Divalerin), $C_3H_5 \cdot OH \cdot (C_5H_9O_2)_2$, bildet sich beim Erhitzen einer Mischung von Glycerin und mit wenig Wasser verdünnter Valeriansäure auf 275°; es stellt ein Oel dar von unangenehmem Thrangeruch und bitterem, aromatischen Geschmack; es hat bei 16° das spec. Gew. 1·059 [BERTHELOT l. c. (104)]; mit Aetzbaryt oder mit einer Mischung von Salzsäure und Alkohol entsteht valeriansaurer Aethyläther, mit Ammoniak behandelt verwandelt es sich in Valeramid und Glycerin.

Triisovalerin, $C_3H_5(C_5H_9O_2)_3$. Diese Verbindung kommt im Delphinöl *(Delphinus globiceps)* vor (CHEVREUL) und wird künstlich erhalten durch achtstündiges Erhitzen des Diisovalerins mit dem 8–10 fachen Gewicht Valeriansäure auf 220°; es ist ein in Wasser unlösliches Oel [BERTHELOT l. c. (104)].

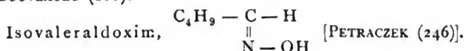
Valeronitril, C_5H_9N (Isobutylcyanid), entsteht nach E. A. LETTS (106) neben Valeramid bei der Einwirkung von Schwefelcyankalium auf Valeriansäure; die Reaction verläuft nach der Gleichung $CHNS + C_5H_9OOH = C_5H_9N + CO_2 + H_2S$; es siedet zwischen 125–128°. Durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure wird es in eine krystallinische Substanz verwandelt; es bildet sich ferner bei der Oxydation von Leim [SCHLIEPER (107)] oder Caseïn [GUCKELBERGER (14)] mit Chromsäure: aus isovaleriansaurem Ammoniak oder Isovaleramid und Phosphorpentachlorid [DUMAS, MALAGUTTI, LEBLANC (108)]; beim Einwirken von Chlor auf Leucin [SCHWANERT (109)] (Chlorvaleronitril).

ERLENMEYER und HELL (55) erhitzen Isobutyljodür und Cyankalium mit Alkohol 3 Tage lang auf dem Wasserbade; so erhält man es bei 126–128° unter 714 Millim. siedend, als wasserhelle ölige Flüssigkeit von an Bittermandelöl erinnerndem Geruch. Das spec. Gew. bezogen auf Wasser von 4° beträgt

bei 0° = 0·8226; 10° = 0·8146; 20° = 0·8060.

Nach R. SCHIFF (115) liegt der Siedep. bei 129·3–129·5 unter 764·3 Millim. Druck, das Volumen ist bei 4° = 7·6926, das corrigirte Gewicht = 5·3245, das Molekularvolumen = 119·70.

Ueber ein bei 125° siedendes Valeronitril siehe auch M. HANRIOT und L. BOUVEAULT (110).



Isovaleraldoxim, $\begin{matrix} C_4H_9 - C - H \\ \quad\quad \| \\ \quad\quad N - OH \end{matrix}$ [PETRACZEK (246)].

Das Isovaleraldoxim bildet ein farbloses, auf Wasser schwimmendes Oel, das constant bei 160–162° siedet [AL. SLEPJAN (247)]; nach ED. BOURGEOIS und J. DAMBMANN (248) liegt der Siedep. bei 164–165° unter gewöhnlichem Drucke, unter 14 Millim. Druck bei 67·5–68° (corr.); es erstarrt theilweise in einer Kältemischung; die Krystalle schmelzen ungefähr bei 48·5°; mit Essigsäureanhydrid erhitzt entsteht Valeronitril (Siedep. 125°) [DOLLFUSS (111)].

Valeramid, $C_5H_{11}NO$. Es bildet sich bei der Einwirkung von Valeriansäure auf Schwefelcyankalium neben Valeronitril (siehe oben) nach E. A. LETT (l. c.) gemäss der Gleichung $CHNS + C_5H_9O \cdot OH = C_5H_{11}NO + CSO$; es ist eine weisse Krystallmasse von angenehmem aromatischen, an die Baldrian-

wurzel erinnerndem Geruch, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Es schmilzt bei 126—128° und sublimirt weit unter dem Siedep., welcher zwischen 230—232° liegt. Es destillirt ohne Zersetzung.

Das Valeramid ist zuerst von HOFMANN (112) später von DUMAS, MALAGUTTI und LEBLANC, sowie von DESSAIGNES und CHAUTARD (113) gewonnen worden.

Isobutylvalerylharnstoff, $CO<{N(C_4H_9)H \atop N(C_5H_9)H}$, bildet sich aus dem Valeramid bereits in der Kälte; der Harnstoff erscheint in farblosen, atlasglänzenden, flachen Nadeln vom Schmp. 102°, welche in Wasser schwer löslich sind, leicht von Alkohol und von Aether aufgenommen werden [A. W. HOFMANN (114)]

Valeranilid, entsteht aus Valeramid und Anilin, ferner aus Valeriansäureanhydrid und Anilin [CHIOZZA (63)]; es krystallisirt besonders gut aus Aether und schmilzt bei 115° [KELBE (116)].

Valeroxylsulfhydrat, eine furchtbar riechende Flüssigkeit, welche entsteht wenn fünffach Schwefelphosphor auf Valeriansäure einwirkt.

Isovalerylchlorür, C_5H_9OCl, ist aus gewöhnlicher Valeriansäure und Phosphorchlorür zu erhalten, siedet bei 113·5—114·5 unter 725 Millim.; sein spec. Gew. beträgt 1·003 bei 6° [BÉCHAMP (25), BRÜHL (117), auch CHIOZZA (63)]

Isovaleryl-r-ecgonin, ein Körper, der aus der Einwirkung von Valerylchloriden auf r-Ecgonin resultirt [EINHORN und DECKERS (118)].

Divaleryl, ${CH_3 \atop CH_3}>CH - CH_2CO \cdot CO \cdot CH_2CH<{CH_3 \atop CH_3}$, bildet sich unter dem Einfluss von Natrium auf Valerylchlorür als gelbliches Oel, welches leichter als Wasser ist und einen angenehmen, an Obst erinnernden Geruch besitzt; es siedet zwischen 210—220° unter einem Druck von 80—100 Millim. [J W. BRÜHL (119)].

Isovaleroïn, $C_4H_9 \cdot CO \cdot CH(OH)C_4H_9$, erhält man durch Verseifen des Divaleryls mit alkoholischem Kali neben Valeriansäure; es stellt ein zwischen 85—90° unter 12 Millim. Druck siedendes Oel dar [HEINRICH KLINGER und LUDOLF SCHMIDT (120)].]

Isovalerylbromür, C_5H_9OBr, siedet bei 143° (SESTINI und BÉCHAMP) (121)].

Isovaleryljodür, C_5H_9OJ, destillirt beim Erhitzen von Jodphosphor mit wasserfreiem valeriansaurem Kali als eine durch Schütteln mit Quecksilber farblos werdende, bei 168° siedende Flüssigkeit [CAHOURS (122)].

Isovalerylsuperoxyd, $(C_5H_9O)_2O_2$, dargestellt durch die Einwirkung von Bariumhyperoxydhydrat auf die wasserfreie Säure, ist ein in Wasser wenig lösliches Oel [BRODIE (64)].

Valeriansäureanhydrid (63), ${C_5H_9O \atop C_5H_9O}>O$. CHIOZZA stellte es aus dem reinen valeriansauren Kali dar, welches er mit Phosphoroxychlorid behandelte; es ist ein farbloses, ziemlich bewegliches Oel, welches leichter als Wasser ist, einen schwachen Geruch nach Aepfeln besitzt und dessen Dampf die Augen reizt, siedendes Wasser verwandelt es langsam, alkalische Lösungen und schmelzendes Kali sofort in Valeriansäure. Natriumcarbonat kann längere Zeit mit dem Anhydrid in Berührung bleiben, ohne dass Zersetzung eintritt [FITTIG (65)].

Benzoylvalerianat, ${C_5H_9O \atop C_7H_5O}>O$, entsteht, wenn Chlorbenzoyl auf valeriansaures Kali einwirkt.

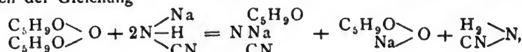
Valerylacetanhydrid, $C_2H_3(C_5H_9O)O_2$, entsteht aus Kaliumvalerianat und Acetylchlorid; es schmilzt bei 68° [G. TASSINARI (66)].

Essigvaleriansäureanhydrid, $\begin{matrix}C_5H_9O\\C_2H_3O\end{matrix}\!\!>\!O$, eine Flüssigkeit, die keinen constanten Siedepunkt besitzt; der zwischen 147—160° siedende Theil entsteht, wenn Essigsäureanhydrid auf Valeriansäure reagirt [W. AUTENRIETH (67)].

Valeryl-Phenylhydrazid, $C_6H_5NH \cdot NH \cdot C_5H_9O$, beim Mischen von Essigvaleriansäureanhydrid mit Phenylhydrazin scheidet sich das Hydrazid aus, welches aus heissem Petroläther in gelblichweissen Blättchen vom Siedep. 101° krystallisirt (67).

Isovalerylcyanid, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CN$ [HÜBNER (68)], ist durch Erhitzen von Cyansilber und Valerylchlorür auf 110° zu erhalten; siedet bei 145—150° und stellt eine farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit dar, welche leichter als Wasser ist und einen an Sellerie erinnernden Geruch besitzt. Mit Wasser zersetzt sie sich langsam, mit Kalilauge fast augenblicklich in Cyankali und valeriansaures Kali. Mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Cyanid in Blausäure und Valeriansäure.

Isovalerylcyamid, $C_6H_{10}ON_2$. Die Bildung des Natriumsalzes vollzieht sich nach der Gleichung



$$\begin{matrix}C_5H_9O\\C_5H_9O\end{matrix}\!\!>\!O + 2N\!\begin{matrix}Na\\H\\CN\end{matrix} = N\begin{matrix}C_5H_9O\\Na\\CN\end{matrix} + \begin{matrix}C_5H_9O\\Na\end{matrix}\!\!>\!O + \begin{matrix}H_2\\CN\end{matrix}\!\!>\!N,$$

aus 1 Mol. Valeriansäureanhydrid und 2 Mol. Natriumcyamid. Durch essigsaures Kupfer wird das Natriumsalz in die Kupferverbindung und aus der letzteren in das Silbervalerylcyamid übergeführt, ein rein weisser, undeutlich krystallinischer Körper, welcher vorsichtig erhitzt in Valeronitril und Silber sich zersetzt. Das freie Isovalerylcyamid, welches man durch Fällen der Silberverbindung mittelst Schwefelwasserstoff darstellen kann, ist eine gelblich gefärbte, syrupöse Flüssigkeit, welche stark sauer reagirt, auf die Haut gebracht ätzend wirkt und sich in Wasser, Alkohol und in Aether löst. — Mit Ammoniak giebt sie einen krystallinischen Niederschlag [MERTENS (123)].

Sulfoïsovaleriansäure, $C_5H_{10}SO_5$. GIOVANNI DE VARDA (31) stellt die Säure nach HEMILIAN (32) dar durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Isovaleriansäure. Sie bildet eine zerfliessliche, krystallinische Masse.

Ihr Bleisalz, $C_5H_8PbSO_5 + 2H_2O$, besteht aus kleinen, farblosen, tafelförmigen Krystallen, welche bei 100° theilweise, bei 150° vollständig ihr Krystallwasser verlieren. 100 Thle. Wasser lösen bei 30° 0·54 des wasserfreien Salzes.

Das Barytsalz, $C_5H_8BaSO_5 + H_2O$, erscheint in farblosen, kleinen, tafelförmigen Krystallen, welche in Wasser leicht löslich sind und ihr Krystallwasser bereits beim Liegen an der Luft verlieren.

Es ist noch unentschieden, ob sich die Sulfongruppe in der α- oder β-Stellung befindet.

α-Oxyvaleriansäure (Valerolactinsäure), $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH - CH(OH)COOH$. Diese wurde von CLARK und FITTIG (33) aus der Bromvaleriansäure (siehe später) durch Behandeln mit frisch gefalltem Silberoxyd erhalten. Die reine Säure krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen, regulären Krystallen, welche bei 80° schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind. Nach LEY und POPOFF (34) liegt der Schmp. bei 86°. Bei der Oxydation erhält man Buttersäure und Kohlensäure. SCHLEBUSCH bildet die freie Säure aus Chlorisovaleriansäure und Baryt (35).

Oxyvaleriansaures Natron, $C_5H_9O_3Na$. Das Calciumsalz mit Natriumcarbonat ausgefällt, giebt in Wasser leicht, in Alkohol noch leichter lösliche warzige Krusten.

Oxyvaleriansaurer Kalk, $(C_5H_9O_3)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$, erscheint in Krusten von unbestimmter Krystallform, ist in heissem Wasser leichter als in kaltem löslich, in Alkohol unlöslich.

Oxyvaleriansaures Zink $(C_5H_9O_3)_2Zn$. Aus der concentrirten Lösung des Calciumsalzes vermischt mit einer Lösung von neutralem Chlorzink scheiden sich voluminöse Krystallmassen ab, welche in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich sind.

Oxyvaleriansaures Kupfer, $(C_5H_9O_3)_2Cu + H_2O$, ist aus der Lösung des Calciumsalzes vermittelst Kupferacetat in gut ausgebildeten hellgrünen, völlig durchsichtigen Prismen zu erhalten.

Oxyvaleriansaures Silber, $C_5H_9O_3Ag$. Silbernitrat fällt aus dem Natriumsalz einen voluminösen Niederschlag, der in heissem Wasser gelöst farblose, federförmige Krystalle anschiessen lässt; wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser.

Chloroxyvaleriansäure, $C_5H_9ClO_3$ (β-Chlor-α-methyl-α-Oxybuttersäure). Man gelangt zu dieser Verbindung, wenn Angelicasäure mit Unterchloriger Säure behandelt wird.

Sie krystallisirt in feinen langen Prismen, welche in Wasser, in Aether und in Alkohol leicht löslich sind und bei 75° schmelzen; sie ist mit derjenigen Säure identisch, welche bei der Einwirkung von Salzsäure auf α—β Dimethylglycidsäure entsteht und auch mit demjenigen Produkt, welches sich bildet, wenn Unterchlorige Säure auf Tiglinsäure reagirt [P. Melikoff und Petrenko-Kritschenko (54)].

Die Dimethylglycidsäure wird durch Verseifen obiger Chloroxysäure mittelst einer alkoholischen Lösung von Aetzkali erhalten.

Das Zinksalz der Chloroxysäure, $(C_5H_8ClO_3)_2Zn$, stellt kleine Prismen oder Täfelchen dar und ist in Wasser schwer löslich, das Calciumsalz ist in dünnen, glänzenden Prismen zu bekommen.

β-Chlor-α-Oxyvaleriansäure. Zu Glycidsaurem Kalium wird bei 0° gesättigte Salzsäure gegossen, worauf aus dem Reactionsprodukt obige Sänre zu extrahiren ist; sie krystallisirt in grossen, durchsichtigen Platten vom Schmp. 92° und ist in Wasser, Aether und in Alkohol löslich.

Ihr Zinksalz, $(C_5H_8ClO_3)_2Zn$, wird in mikroskopischen Prismen gefällt, ihr Calicumsalz, $(C_5H_8ClO_3)_2Ca + 3H_2O$, kann amorph und krystallinisch ausgeschieden werden.

Dioxyvaleriansäure ist eine Glycerinsäure, welche aus der flüssigen Glycidsäure durch Wasserstoffanlagerung resultirt; die Wasserstoffaddition wird durch 6—8stündiges Erhitzen mit Wasser bei 100° im zugeschmolzenen Rohr bewirkt. Die Glycerinsäure, welche von der Angelicasäure herstammt, ist eine nicht krystallisirende Flüssigkeit, während die Tiglinsäure eine krystallinische Glycerinsäure liefert, welche bei 107° schmilzt (231).

Die Säuren erweisen sich auch in einem Salz als nicht identisch, sondern nur als isomer; während ihre Kalisalze, welche in Form von Prismen krystallisiren, sich ähneln, zeigt das Kalksalz der Glycerinsäure aus der Angelicasäure sich als weisse amorphe Masse, während das von der Tiglinsäure abzuleitende Kalksalz aus gut ausgebildeten tafelförmigen Krystallen besteht: $(C_5H_9O_4)_2Ca + 2H_2O$.

β-Oxyvaleriansäure, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!C \cdot OH \cdot CH_2 \cdot COOH$, von Miller (226) erhielt diese Säure bei der Oxydation von Isobutylameisensäure mittelst einer Lösung von Kaliumpermanganat. Sie ist ferner von Michael und Saytzeff (227) und Semljanitzin (228) dargestellt worden aus dem Allylmethylcarbinol,



$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!CHOH - CH_2 - CH \cdot CH_2,$$

welches mit einem Gemisch von Kalibichromat und Wasser mehrere Tage stehen gelassen wurde; als Nebenprodukt bildete sich dabei Aceton und Ameisensäure. Bei Anwendung von Kaliumpermanganat zur Oxydation des Allylmethylcarbinols erhält man eine bessere Ausbeute an Oxyvaleriansäure [SCHIROKOFF (229)]. Die völlig reine Säure, nachdem sie zu wiederholten Malen aus ihren Salzen abgeschieden ist, verbleibt als dickflüssiger, farbloser Syrup, welcher auch durch langes Aufbewahren im Exsiccator nicht zum Festwerden zu bringen ist; sie ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich und mit Wasserdämpfen beinahe gar nicht flüchtig.

Das Barytsalz, welches in prismatischen, zu strahlig radialen Bündeln gruppirten Nadeln krystallisirt, ist leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich; es ist wasserfrei.

Das Kalksalz besteht aus einer durchsichtigen, gummiartigen Masse, welche bei längerem Stehen im Exsiccator undurchsichtiger wird und von selbst in kleine Nadeln zerfällt.

Das Zinksalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich in prismatischen Krystallen aus, die aber keine constante Zusammensetzung zeigen.

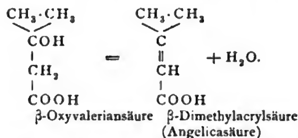
Das Bleisalz ist unkrystallinisch und leicht löslich in Wasser. Das Natriumsalz wird leicht von Wasser und Alkohol aufgenommen; nach langem Stehen im Exsiccator erstarrt es zu einer radialfasrigen Masse.

Das Kupfersalz. Bei langsamem Erkalten scheidet es sich in dünnen, tafelförmigen Krystallen des hexagonalen Systems aus, bisweilen werden rosettenförmige Aggregate erhalten; es ist leicht in Wasser löslich und es enthält, im Exsiccator getrocknet, kein Krystallwasser. Neben dem Kupfersalz ist das charakteristischste Salz das Silbersalz.

Das Silbersalz ist das von allen Salzen am schwersten lösliche, mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit zu, bei langsamer Abkühlung erhält man das Salz in ziemlich gut ausgebildeten prismatischen, monoklinen Krystallen. Das im Exsiccator getrocknete Salz enthält kein Krystallwasser.

β-Oxyvaleriansäure-Aethyläther, $C_5H_9O_3C_2H_5$, erhält man aus dem Silbersalz vermittelst Jodäthyl; er siedet gegen 180° (228).

Wirkt Phosphortrichlorür auf den Aether ein, so erhält man Angelicasäure, bei 68·5—69° schmelzend:



β-Oxyvaleriansäure β-Dimethylacrylsäure (Angelicasäure)

Dieselbe Angelicasäure ist mit dem v. MILLER (226) mittelst Kaliumpermanganat dargestellten Oxydationsprodukt der Isobutylameisensäure identisch.

α-Chlor-β-oxyvaleriansäure, $C_5H_9ClO_3$. Der durch Einwirkung von Jodallyl und Zink auf Epichlorhydrin entstandene Chlorhexenylalkohol, $C_6H_{11}ClO$, wird durch Chromsäuregemisch in obige Säure übergeführt; dieselbe ist ölartig und bildet folgende Salze (230):

Das Barytsalz, $(C_5H_8ClO_3)_2Ba + 8H_2O$, besteht aus kugeligen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Aggregaten; im Exsiccator über Schwefelsäure verliert es 6 Mol. Wasser, den Rest giebt es über 100° ab.

Das Natriumsalz, $C_5H_8ClO_3Na + H_2O$, krystallisirt in kugeligen Aggregaten, es wird aus dem Barytsalz erhalten [LOPATKIN (230)].

Eine α-Chlor-β-oxyvaleriansäure haben MELIKOFF und KRITSCHENKO (54) als Nebenprodukt neben β-Chlor-α-methyl-α-buttersäure erhalten; erstere krystallisirt in Quadratprismen, ist in Wasser, Aether und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 103°.

Das Zinksalz erstarrt zu einer amorphen Masse, welche in Wasser leicht löslich ist.

Das Calciumsalz, $(C_5H_8ClO_2)_2Ca$, stellt ebenfalls eine in Wasser leicht lösliche weisse, amorphe Masse vor.

Das Kaliumsalz, $C_5H_8ClKO_2$, scheidet sich aus 90 proc. Alkohol in durchsichtigen, kurzen Prismen aus; es ist ziemlich beständig

Das Silbersalz, $C_5H_8ClO_2Ag$, fällt als schwerer, krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser schwer löslich ist. Beim Erwärmen in Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung von Chlorsilber.

α-Bromisovaleriansäure, $(CH_3)_2CH\cdot CH\cdot Br\cdot COOH$, ist zuerst von BORODINE durch Einwirkung von Brom auf valeriansaures Silber dargestellt und als farblose, ölige Flüssigkeit beschrieben worden (36). GORUP-BESANEZ und KLINKSIECK (37) suchten ebenfalls aus Valeriansäure mitteist Brom zu derselben zu gelangen; CAHOURS (38) erhielt dabei eine bei 226—230° siedende Säure, deren Aether bei 190—194° sott. CLARK und FITTIG (33) erhitzten Valeriansäure mit wasserfreiem Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 120—130°, sie vermochten aber ebensowenig wie SCHMIDT und SACHTLEBEN zu einem Resultate zu gelangen. VOLHARDT (39) bereitet mit Phosphor und Brom das gebromte Bromid der Valeriansäure und lässt dasselbe in viel kochendes Wasser tropfen. Die Säure wird dann durch wiederholte Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt. Sie krystallisirt in prachtvoll glänzenden Prismen, die bei 40° schmelzen, sie destillirt unter gewöhnlichem Druck mit sehr unbedeutender Zersetzung bei 230° (CAHOURS), unter 40 Millim. Druck ganz unzersetzt bei 150°. Nach B. SCHLEICHER (40) schmilzt sie bei 44°, siehe auch K. AUWERS und R. BERNHARDI (40a).

Versuche über die Bestimmung der Substitutionsgeschwindigkeit des Broms in der Valeriansäure sind von Carl HELL und Fr. URECH (69) ausgeführt worden.

Die Säure liefert ein Kupfersalz, $\overline{A}_2Cu$, in grünen Blättchen, ein krystallinisches Blei- und ein krystallinisches Calciumsalz.



$$\overline{A}_2Pb + H_2O, \quad \overline{A}_2Ca + 2H_2O.$$

Der Aethyläther, $(CH_3)_2.CH\cdot CHBr\cdot COO\cdot C_2H_5$, durch Eintropfen des Bromides in Alkohol zu erhalten, siedet unter Atmosphärendruck ohne Zersetzung bei 186°, unter 40 Millim. Druck bei 110—115°; sein specifisches Gewicht beträgt bei 12° 1·2776. Derselbe verwandelt sich bei der Einwirkung auf Natriummalonsäureäther in α-Carbonpimelinsäureäther [W. ROSER (41)], bei der Einwirkung von Trimethylamin auf den Aethyläther der Bromvaleriansäure bei 90° im geschlossenen Rohre entsteht nach DUVILLIER (124) das krystallinische Bromhydrat des Trimethylamin und in der Mutterlauge das Betaïn der Isovaleriansäure (siehe unter Amidovaleriansäure) und Dimethylacrylsäure (125).

Der Methyläther siedet bei 174° und besitzt die Dichte 1·353 bei 13°.

α-β Bromisovaleriansäure, $(CH_3)_2CBr\cdot CHBr\cdot COOH$, bildet sich durch Zufügen von Brom zu Dimethylakrylsäure unter Abkühlung. Krystalle, Schmp. 105 bis 106° [USTINOW (166)].

β-Jodvaleriansäure, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}\!>\!CJ\cdot CH_2\cdot COOH$. Die concentrirte Lösung der Oxyvaleriansäure wird in der Kälte mit Jodwasserstoffgas gesättigt. Die Jodvaleriansäure scheidet sich krystallinisch aus; sie schmilzt bei 79—80° [SCHIROKOFF (52)]. Bei der Reduction mit Natriumamalgam bildet sich Valeriansäure.

Monochlorvaleriansäure bildet sich bei Behandlung von valeriansaurem Natrium mit unterchloriger Säure in wässriger Lösung unter Ausschluss des Lichtes; sie ist aber nicht rein abgeschieden worden [SCHLEBUSCH (35)].

Trichlorvaleriansäure ist ein farb- und geruchloses, klares Oel von brennendem Geschmack, schwerer als Wasser und wird nach DUMAS und STASS erhalten (35a), wenn trocknes Chlorgas durch Valeriansäure im Dunkeln geleitet wird.

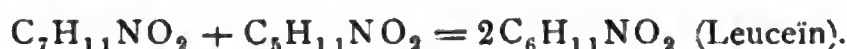
Tetrachlorvaleriansäure, ist als farb- und geruchloses, halb flüssiges Oel durch Einleiten von trocknem Chlorgas in Valeriansäure unter Mitwirkung des direkten Sonnenlichtes dargestellt worden. Ihre Eigenschaften ähneln der obigen. Die Säure treibt aus den kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus; die Verbindungen mit Kali, Natron und Ammoniumoxyd haben einen scharfen, bittern Geschmack.

Tetrachlorvaleriansaures Silber scheidet sich beim Eintragen des Ammoniaksalzes in salpetersaure Silberlösung als weisser, krystallinischer Niederschlag aus. (KOLBE, Lehrbuch, pag. 878).

Nitroïsovaleriansäure, $(CH_3)_2C(NO_2)-CH_2-COOH$, entsteht bei der Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf Capron [SCHMIDT (48)]. DESSAIGNES (49) erhielt bei der Oxydation der Valeriansäure mittelst Salpetersäure ausser einer N-haltigen Säure — die Nitrovaleriansäure — eine zerfliessliche, stickstofffreie Säure, welche von J. BREDT isolirt und als Methyloxybernsteinsäune erkannt wurde (50, 51); die Nitrovaleriansäure krystallisirt monosymmetrisch in kleinen, glänzenden, tafelförmigen Krystallen [FOCK (53)]; sie ist leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser, auf dessen Oberfläche sie in rotirende Bewegung geräth, löslich. Bei 100° fängt sie an zu sublimiren, ihr Siedepunkt liegt jedoch bedeutend höher.

Das Baryt- und Kalksalz sind leicht in Wasser löslich, letzteres krystallisirt in Nadeln. Das Eisenoxydsalz fällt beim Vermischen des Kalksalzes mit Eisenchlorid unlöslich nieder, das Kalksalz ist aus heisser, wässriger Lösung in zarten Prismen, das Silbersalz ebenfalls in zarten, glänzenden Prismen zu erhalten.

α-Amidovaleriansäure, $C_5H_{11}NO_2$ (Butalanin). Sie ist von v. GORUP-BESANEZ aus der Bauchspeicheldrüse und aus der Milz des Ochsen (42) isolirt und in sternförmig gruppirte Prismen umgebildet worden. Auch CAHOURS (38) scheint diese Verbindung erhalten zu haben, als er Bromvaleriansäure mit alkoholischem Ammoniak behandelte. SCHÜTZENBERGER hat durch Erhitzen des Tyroleucins (33a) ein weisses Sublimat gewonnen, welches aus Amidovaleriansäure besteht. Letzteres wurde von ihm auch in den krystallinischen Absätzen, welche Tyroleucin geliefert hatten, neben Leuceïn aufgefunden. Das Leuceïn scheint demnach aus einer Verbindung von Tyroleucin, $C_7H_{11}NO_2$, und Amidovaleriansäure zu bestehen:



$$C_7H_{11}NO_2 + C_5H_{11}NO_2 = 2C_6H_{11}NO_2 \text{ (Leuceïn).}$$

CLARK und FITTIG (33) erhitzten zur Darstellung der Säure Bromvaleriansäure mit überschüssigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden auf 100°. Die Amidosäure krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen, welche durchsichtig und farblos erscheinen, so lange sie in der Flüssigkeit weilen, weiss und fast undurchsichtig in getrocknetem Zustande sind und dem Leucin ähneln; sie sind in Wasser leicht löslich, fast unlöslich in kaltem Alkohol und in Aether, schwer löslich in siedendem Alkohol. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt die Säure in schneeflockenähnlichen Massen unzersetzt; kalte Natronlauge lässt die Verbindung unverändert.

Salzsaure Amidovaleriansäure, $C_5H_{11}NO_2$, HCl, krystallisirt in grossen, durchsichtigen Tafeln.

Salpetersaure Amidovaleriansäure, $C_5H_{11}NO_2\cdot NO_3H$, ist als strahlig krystallinische Masse zu erhalten, welche beim Erhitzen mit grosser Heftigkeit unter Entwicklung von rothen Dämpfen und Abscheidung von Kohle sich zersetzt.

Das **Kupfersalz**, $Cu(C_5H_{10}NO_2)_2$, krystallisirt in durchsichtigen Schuppen.

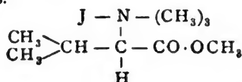
Das **Silbersalz**, $AgC_5H_{10}NO_2$, bildet sich beim Versetzen der heissen Lösung der Säure mit Silbernitrat und wenig Ammoniak in kugeligen Krystallaggregaten. Die von GORUP-BESANEZ angegebenen Eigenschaften der Säure und ihrer Salze zeigen wenn auch eine sehr grosse Aehnlichkeit, so doch keine völlige Uebereinstimmung mit der von CLARK und FITTIG bereiteten; diese Chemiker schreiben solches dem Umstande zu, dass der Substanz von GORUP geringe Verunreinigungen beigemischt gewesen sein mögen.

Methylamidoïsovaleriansäure, ${CH_3 \atop CH_3}{>}CH-CH(NH\cdot CH_3)COOH$, aus Methylamin und Bromvaleriansäure entstanden, in Form eines glänzend weissen sehr leichten Krystallpulvers; von Derivaten dieser Säure seien erwähnt das Chlorplatinsalz, das Goldsalz, das Sulfat und das Kupfersalz [DUVILLIER (43)].

Aethylamidoïsovaleriansäure, ${CH_3 \atop CH_3}{>}CH-CH(NH\cdot C_2H_5)C_2H_5$, durch Vereinigung von Aethylamin und Bromvaleriansäure hervorgegangen als weisses, krystallinisches Pulver, giebt ein Chlorhydrat, ein Platin-, Gold-, Kupfersalz und ein Sulfat.

Phenylamidoïsovaleriansäure, ${CH_3 \atop CH_3}{>}CH-CH(NH), C_6H_5\cdot COOH$, entsteht bei der Einwirkung von Bromvaleriansäure auf Anilin in farblosen, krystallinisch glänzenden Lamellen. Dargestellt ist das Chlorhydrat der Säure (43).

Trimethylisovalerylbetaïn (44) (Trimethylamidovaleriansäure). Wenn in zugeschmolzenen Röhren Jodmethyl, amidovaleriansaures Zink und Zinkoxyd auf 110° 10—18 Stunden erhitzt werden, bildet sich die Methylverbindung des Jodtrimethylamidoïsovalerats.



Das **Platinsalz** dieser Verbindung, $\left[{CH_3 \atop CH_3}{>}CH-\overset{Cl-N(CH_3)_3}{C}-COOH\right]_2, PtCl_4+4H_2O$, krystallisirt in orangegelben, durchsichtigen, schiefen Prismen und enthält je nach den Umständen 2 oder 4 Mol. Krystallwasser.

Das **Goldsalz**, ${CH_3 \atop CH_3}{>}CH\cdot\underset{H}{\overset{Cl-N(CH_3)_3}{C}}-CO\cdot OH, AuCl_3$, krystallisirt in gelben Blättchen.

Isoxyvalerocyamin, $(CH_3)_2CH\cdot CH(COOH)NH\cdot C(NH)NH_2$, aus Amidoisovaleriansäure, Cyanamid und Ammoniak in kleinen Würfeln krystallisirend [DUVILLIER (45)]. Mit verdünnter Säure erhält man

Isoxyvalerocyamidin, $(CH_3)_2CH\cdot CH{<}{NH\cdot C(NH) \atop CONH}{>} + 1\frac{1}{2}H_2O$, in feinen Nadeln [DUVILLIER (45)].

Methylamidoïsovalerylcyamidin oder Isovalerylkreatinin,



aus Methylamidoïsovaleriansäure, Cyanamid und Ammoniak [DUVILLIER (45a)]. Krystallisirt aus kochendem Alkohol in feinen Nadeln.

β-Amidoïsovaleriansäure, $C_5H_{11}NO_2$, $(CH_3)_2C(NH_2)\cdot CH_2COOH$. Diese Säure ist von HEINTZ (46) durch Oxydation des schwefelsauren Diacetonamins mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten worden. Die freie Säure ist ein krystallinisches, wasserfreies Pulver, dessen Schmelzpunkt annähernd bei 215° liegt und das, bevor es geschmolzen, ist, bei ca. 180° in feinen, kurzen Nadeln sublimirt. Werden die wasserfreien Krystalle in Alkohol gekocht und mit Aether überschichtet, so scheiden sich ziemlich grosse, wasserklare, durchsichtige, atlasglänzende Krystalle aus, die die reine wasserhaltige Amidosäure darstellen, $C_5H_{11}NO_2 + H_2O$. Die Lösung derselben reagirt vollkommen neutral.

Ueber den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, verflüchtigt sich die Säure schneller unter Bildung von Wasser, Ammoniak und einer bei 63—64° schmelzenden Substanz.

Das Chlorhydrat, $C_5H_{11}NO_2Cl$, krystallisirt in Gestalt feiner Nadeln, das Kupfersalz ist ebenfalls in guten Krystallen erhältlich von der Formel $(C_5H_{10}NO_2)_2Cu + 2H_2O$.

Diese Säure, in ihren Eigenschaften völlig mit der obigen übereinstimmend, hat J. BREDT durch Reduction der Nitrovaleriansäure (siehe dort) mittelst Zinn und Salzsäure erhalten (47).

c) Isobutylameisensäure.

Mti Hilfe der Synthese gelangen zu ihr aus dem Isobutyljodür PFEIFFER (57), ERLENMEYER und HELL (55), SCHMIDT und SACHTLEBEN (59), LIPP (56). Die Säure ist durch Kochen des Isobutylcyanürs C_4H_9CN mit alkoholischem Kali zu erhalten, und zwar erhitzt man das Ganze auf dem Wasserbade so lange, bis der Geruch nach Cyanbutyl verschwunden ist. Das nach dem Abdestilliren des Alkohols im Rückstande befindliche valeriansaure Kali wird durch eine unzureichende Menge Schwefelsäure zersetzt, um noch vorhandene Mengen Jod zurückzuhalten, und sodann die Valeriansäure abdestillirt. Das Destillat wird, um es von Spuren von Blausäure zu befreien, mit überschüssigem Natriumcarbonat zur Trockne verdampft, das Natronsalz mittelst Schwefelsäure zersetzt und von dem schwefelsauren Natron getrennt. Nach wiederholtem Fractioniren siedet die Säure bei 171—172° unter 722·5 Millim. B. (uncorr.) Um die Säure völlig rein zu erhalten, verwandelt man sie in ihr Silbersalz und scheidet sie aus letzterem wieder ab. — Die Säure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche im Geruch mit der gewöhnlichen Valeriansäure übereinstimmt, von stark saurem Geschmack ist und auf der Zunge einen weissen Fleck hervorruft. Eine Drehung des polarisirten Lichtes vermag sie nicht zu bewirken.

Den Siedepunkt bestimmten

FRANKLAND und DUPPA	= 175°,	das spec. Gew.	= 0·95357 bei 0°
ERLENMEYER und HELL	= 171—172°,	„ „ „	= 0·9307 bei 19·7°
LIPP	= 175°,	„ „ „	= 0·93087 bei 17·4°.

Bei der Oxydation der Isobutylameisensäure mit Kaliumpermanganat entsteht nach v. MILLER (226) β-Oxy-(Hydroxy-)isobutylameisensäure.

Von Salzen der Säure und anderen Derivaten seien an dieser Stelle, soweit sie nicht bei der Isoprosylessigsäure angeführt oder mit diesen indentisch sind, noch folgende angeführt:

Das Ammoniumsalz zersetzt sich bei der Verdunstung; aus der sauren, syrupartigen Flüssigkeit erstarrt eine federartige Krystallmasse.

Das Kali- und Natronsalz erstarrt im Vacuum zu einer Gallerte, welche sich schliesslich in eine weisse, hygroskopische Masse verwandelt.

Das Kalksalz kann unter Anwendung von Wärme dargestellt und seine Lösungen dürfen durch Eindampfen concentrirt werden. Basische Salze mit Ca giebt die Säure dabei nicht. Beim Erhitzen schmilzt das trockne Salz und zersetzt sich unter Entwicklung eines mit heller Flamme brennbaren Gases (Diisobutylketon).

Das Mangansalz, $(C_5H_9O_2)_2Mn + 2H_2O$. Durch Erhitzen von frischgefälltem kohlensaurem Mangan mit einer wässrigen Lösung der Säure bei 25° erhält man grosse, glänzende, röthlich schimmernde, sich fettig anfühlende, glimmerartige Blätter; es ist in der Kälte leichter löslich als in der Wärme.

Das Zinksalz, $(C_5H_9O_2)_2Zn + 2H_2O$, ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag.

Das Kupfersalz, $(C_5H_9O_2)_2Cu$. Wird eine verdünnte Lösung des Kalisalzes mit Kupfersulfat versetzt und von einem grünen Niederschlag befreit, so erhält man beim Verdunsten über Schwefelsäure ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz in Gestalt von dunkelgrünen, würfelartigen Krystallen. Schmidt und Sachtleben haben bei der Isobutylameisensäure und Laroque und Huraut (60) bei der gewöhnlichen Valeriansäure beobachtet, dass überschüssige, freie Säure beim Schütteln mit einer Lösung von Kupfernitrat völlig entfärbt wird, dass sodann auf derselben Oeltropfen schwimmen, welche bei längerem Kochen an der Luft ein blaugrünes, krystallinisches Pulver, (neutrales, wasserfreies, isobutylameisensaures Kupfer) fallen lassen.

Isobutylameisensäureanilid, $C_5H_9O \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht durch zweitägiges Kochen gleicher Moleküle Anilin und Butylameisensäure. Das reine Anilid destillirt bei 300° über und erstarrt zu einer gelben Krystallmasse, welche aus heissem Petroläther in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 100° krystallisirt (s. dies. Handwörterb. Bd. I, pag. 649).

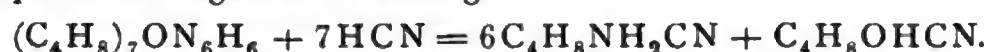
Valerolactid, $C_5H_8O_2$, (Anhydrid), entsteht nach der Gleichung



$$C_5H_{10}O_3 = C_5H_8O_2 + H_2O,$$

wenn Oxyisobutylameisensäure direkt der Destillation unterworfen wird (59), es ist in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem schmilzt es, ohne sich zu verändern, zu einem farblosen Oel. Der Körper sublimirt in feinen, seidenglänzenden Nadeln. — Phosphorchlorür wirkt auf die Säure nicht ein, dagegen ergiebt sich das Lactid auch in Form eines Krystallmehles von bei 136° schmelzenden Nadeln, wenn die Säure im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 200° erhitzt wird.

Amidoïsovaleronitril. Durch die Einwirkung von Isobutylaldehydammoniak auf Blausäure entstehen nach Lipp (56) zwei Produkte, 1. das Amidoïsovaleronitril und das secundär sich bildende Imidoïsovaleronitril, und 2. Hydroxyisovaleronitril entsprechend folgender Gleichung:



$$(C_4H_8)_7ON_6H_6 + 7HCN = 6C_4H_8NH_2CN + C_4H_8OHCN.$$

1. Amidoïsovaleronitril, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH - CH \cdot NH_2 \cdot CN$. Uebersättigt man die wässrige Lösung des salzsauren Amidoïsovaleronitrils mit Aetzkali und zieht man mit Aether aus, so bleibt nach dem Verdunsten des letzteren das Nitril als schwach gelb gefärbtes Oel von eigenthümlich scharfem Geruch zurück. Die freie Base kann aber nicht in reinem Zustand erhalten werden, da sie beständig Ammoniak verliert.

Salzsaures Amidovaleronitril, $C_3H_7 - CHNH_2HCl \cdot CN$, bildet aus ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff gefällt ein weisses, in Aether unlösliches, in Wasser und absolutem Alkohol sehr leicht lösliches Krystallpulver, das bei vorsichtigem Erhitzen ohne zu schmelzen in kleinen, glänzenden Blättchen sublimirt.

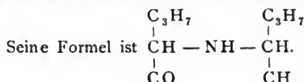
Amidoïsovaleramid erhält man als krystallinische Masse, wenn man sein salzsaures Salz mit Silberoxyd behandelt und das Filtrat vom Chlorsilber im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali verdunsten lässt. Der Rückstand

zersetzt sich allmählich in Ammoniak und in Amidovaleriansäure, welch letztere auch CLARK und FITTIG aus Bromvaleriansäure und Ammoniak erhalten haben (33).

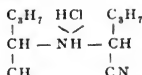
Chlorhydrat, $C_3H_7 \cdot CHNH_2NCl \cdot CONH_2$, durch Behandlung des salzsauren Amidovaleronitrils mit rauchender Salzsäure erhalten, scheidet sich in tafel- oder nadelförmigen, concentrisch verwachsenen Krystallen aus, die leicht löslich in Wasser sind und stark sauer reagiren.

Platindoppelsalz, $(C_5H_{13}ON_2)_2PtCl_6$; kleine, prismatische Krystalle.

Imidoïsovaleronitril. Dieses scheidet sich neben Ammoniak nach längerem Stehen des Amidonitrils über Schwefelsäure in Form monosymmetrischer nadelförmiger Krystalle aus. Es schmilzt bei 52° und ist in Wasser sehr schwer, leicht in Alkohol, Chloroform und Aether löslich.



Salzsaures Imidoïsovaleronitril,



bildet ein weisses Pulver, welches aus salzsäurehaltigem Wasser in kleinen, verwachsenen, prismatischen Formen krystallisirt.

Sein Platindoppelsalz ist schwer rein zu erhalten, es wird durch Wasser zersetzt.

2. Hydroxy-(Oxy)isovaleronitril (56), $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH - CHOH - CN$, ist ein farbloses Oel, dessen spec. Gew. bei $0° = 0{\cdot}95612$ ist; bei 136° fängt es an zu kochen und zersetzt sich dabei in Blausäure und Aldehyd. Silbernitrat erzeugt einen dicken Niederschlag.

Beim Kochen mit Kalilauge entweicht Ammoniak und das Nitril geht über in

α-Hydroxy-(Oxy-)isobutylameisensäure, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH - CH(OH)COOH$.

Diese Säure ist identisch mit der Oxyvaleriansäure von FITTIG und CLARK (33), aus Bromvaleriansäure dargestellt (s. dort), wie LEY und POPOFF (58) und SCHMIDT und SACHTLEBEN (59) bestätigen. Sie ensteht auch, wenn Hydroxyisovaleronitril mit Salzsäure gekocht wird. Ihr Schmelzpunkt. liegt bei 83°, SCHMIDT und SACHTLEBEN fanden ihn bei 82°, CLARK und FITTIG bei 86°.

Bei 26stündigem Erhitzen mit Schwefelsäure (1:3) auf 130—140° spaltet sie sich in Ameisensäure und Isobutylaldehyd; ebenso wirkt Salzsäure bei 100°. Mit rauchender Salzsäure auf 140—150° erhitzt, scheidet sie einen harzigen Körper ab (59).

Hydroxyisobutylameisensäure-Aethyläther, $C_5H_9O_3 \cdot C_2H_5$. Durch Erwärmen einer äquivalenten Menge des Silbersalzes und Jodäthyl entstanden, siedet der Aether bei 175°; er stellt ein farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, von nicht unangenehmem Geruch.

Die von LIPP dargestellten Salze der Oxy-(Hydroxy)säure stimmen mit denen von CLARK und FITTIG völlig überein.

Hydroxyisobutylameisensäureamid. Trägt man das Hydroxyvaleronitril in rauchende Salzsäure ein, so erhält man das Amid durch Verdunsten über Schwefelsäure neben Aetzkali als weisse, blättrige Krystallmasse, welche gereinigt und umkrystallisirt grosse Blätter bildet, welche bei 104° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen.

III. Methyläthylessigsäure (Active Valeriansäure), $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}>CH\cdot COOH$. Nach RUDOLF MÜLLER (190) kommt diese Säure natürlich vor in den Früchten der *Angelica Archangelica*.

Synthetisch erhält man die Säure auf verschiedene Weise:

1. Wird Natriumäthylacetessigäther mit der äquivalenten Menge Methyljodür vermischt, so bildet sich der Methyläthylacetessigäther; durch Destillation dieses Körpers mit Natriumäthylat bekommt man den Methyläthylessigsäureäthyläther, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali und durch Zersetzen des zerfliesslichen Kalisalzes mittelst verdünnter Schwefelsäure resultirt aus diesem die Methyläthylessigsäure [RICHARD SAUER (191)].

2. Die Methyläthylessigsäure entsteht nach ISRAEL (192), wenn Natriumalkoholat und Jodäthyl auf Propio-propionsäureäther (α-Propionylpropionsäureäther), $C_2H_5\cdot CO\cdot CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}$, einwirken.

3. Nach BISCHOFF und CONRAD (193) zerfällt Methyläthylmalonsäure beim Erhitzen in Kohlensäure und Methyläthylessigsäure.

4. Werden Methylcrotonsäure und Tiglinsäure aus dem Crotonöl [nach SCHMIDT uud BERENDES (194)] bei 160° mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phospor im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, so entsteht Methyläthylessigsäure.

5. ASCHER (195) erhitzt, um zu ihr zu gelangen, Angelicasäure 8 Stunden lang mit rothem Phospor und Jodwasserstoffsäure auf 180—200°.

6. Sie entsteht nach PAGENSTECHER (196) durch Reduction der Brommethyläthylessigsäure mittelst Natriumamalgam in saurer Lösung und nach SCHMIDT (197) durch Reduction der Jodmethyläthylessigsäure mittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure.

7. Schliesslich erweist sie sich identisch mit der Hydrotiglinsäure, welche PAGENSTECHER (196) aus der Angelicasäure erhielt.

Die Methyläthylessigsäure ist ein stark saures, dünnflüssiges Liquidum, welches nach SAUER bei 173°, nach CONRAD und BISCHOFF bei 175°, nach LIEBEN und ZEISEL (198) bei 175·9 unter 744 Millim. siedet. Sie wird von Wasser wenig gelöst und ist bei — 19° noch flüssig. Sie riecht schwach nach Isovaleriansäure. Ihr Verbindungscoëfficient beträgt hinsichtlich der Geschwindigkeit 30·3, bezüglich der Grenze der Aetherificirung 114·8 [MENSCHUTKIN (199)]. — Die synthetisch dargestellte Methyläthylessigsäure ist inactiv. Wie bereits erwähnt, nahmen ERLENMAYER und HELL (55) und mit ihnen CONRAD und BISCHOFF (62) an, dass die optisch aktive Modifikation der Valeriansäure eine molekulare Verbindung von Methyläthylessigsäure und Isopropylessigsäure darstelle; der Unterschied zwischen beiden Säuren besteht in der Verschiedenheit ihrer Baryt- und Calciumsalze und in dem von einander abweichendem Verhalten in Bezug auf die Löslichkeit ihrer Silbersalze.

100 Thle. Wasser von 20° lösen 1·15 Methyläthylessigsaures Silber,
100 Thle. „ „ 20° „ 0·190 Isopropylessigsaures Silber.

Dieser Löslichkeitsunterschied bietet ein Mittel, die beiden Körper von einander zu trennen.

Salze: Das Barytsalz, $(C_5H_9O_2)_2Ba$, erscheint als amorpher, durchsichtiger Gummi, in welchem keine Spur von Krystallbildung wahrgenommen werden kann.

Das Kalksalz, $(C_5H_9O_2)_2Ca + 5H_2O$, bildet lange, farblose Nadeln, welche in kaltem Wasser weniger leicht löslich sind, als in warmem.

Das Mangansalz, $(C_5H_9O_2)_2Mn$, erhält man als eine amorphe, durchsichtige, gummiartige, blassrosenrothe Masse.

Das Kupfersalz, $(C_5H_9O_2)_2Cu$, ist ein voluminöser, in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem Wasser löslicher, blaugrüner Niederschlag.

Das Zinksalz, $(C_5H_9O_2)_2$, $Zn + H_2O$, krystallisirt in Form feiner, seideglänzender, sehr rasch verwitternder Nadeln.

Das Silbersalz, $C_5H_9O_2Ag$, wird als voluminöser Niederschlag gefällt; aus der wässrigen Lösung erlangt man es krystallisirt in federförmig gruppirten Nadeln. Für die Löslichkeit dieses und des Kalksalzes hat N. LUDWIG SEDLITZKY (200) folgende Formeln berechnet:

für das Silbersalz: $1{\cdot}1116 - 0{\cdot}0002978\,(t-1) + 0{\cdot}0002105\,(t-1)^2$,

für das Kalksalz: $28{\cdot}9822 + 0{\cdot}33186\,(t-0{\cdot}6) - 0{\cdot}004417\,(t-0{\cdot}6)^2$.

Methyläthylessigsäure-Aethyläther, $C_5H_9O_2 \cdot C_2H_5$; seine Darstellung ist bereits oben geschildert worden: er bildet eine farblose, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bei $22° = 0{\cdot}8695$ beträgt und deren Siedep. bei 132—133° liegt.

In Wasser ist der Aether nicht löslich, er mischt sich aber mit Alkohol, Aether, Benzol in jedem Verhältnisse (191, 192, 196.)


Isonitrosomethyläthylessigsäure-Aethyläther, $CH_3 - C(NOH)CH - COC_2H_5$, (mit CH_3 an CH), entsteht bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylacetessigäther bei gelinder Wärme als gelbgefärbtes, eigenthümlich riechendes Oel [BERNHARDT WARTENBERGER (201)].

Monobrommethyläthylessigsäure, $CH_3CHBr \cdot CH(CH_3) \cdot COOH$, entsteht, wenn Methyläthylessigsäure mit Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 150—160° erhitzt wird [BÖCKING (202)]; ferner, wenn Tiglinsäure und Angelicasäure in der Kälte mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure behandelt werden (196); krystallisirt nach PAGENSTECHER in monoklinen Tafeln vom Schmp. 66 bis 66·5°. Der Körper ist unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und wird von Natriumamalgam zu Methyläthylessigsäure reducirt.

Monobrommethyläthylessigsäure-Aethyläther (202), $C_5H_8O_2Br \cdot C_2H_5$, ist ein fast farbloses, angenehm riechendes, die Augen zu Thränen reizendes Oel, welches beim Kochen mit Natriumcarbonat ziemlich glatt in Bromnatrium und in das Natriumsalz der α-Methyl-α-Oxybuttersäure, $C_2H_5 \cdot C(OH)(CH_3 \cdot)COOH$, übergeht. Er siedet bei 184—185°.

Dibrommethyläthylessigsäure, $CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr \cdot CH_3 \cdot COOH$, bildet sich, wenn Brom auf eine Lösung von Angelicasäure oder Tiglinsäure in Schwefelkohlenstoff einwirkt, in triklinen Krystallen, welche nach SCHMIDT und BERENDER (203) bei 82—83°, nach BUECKING (205) bei 86—86·5° schmelzen.

Das Kaliumsalz, $KC_5H_7Br_2O_2$, wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Aether in Blättchen gefällt; es ist in concentrirter Kalilauge fast ganz unlöslich [JAFFÉ (204)]. Ueber die Bromverbindungen siehe auch FITTIG (205), WISLICENUS und PÜCKERT (206), BUCKING (207), SCHMIDT (208) und DEMARÇAY (209).

Hydrojodtiglinsäure, $CH_3 \cdot CHJ \cdot CH(CH_3)COOH$; siehe SCHMDT und BERENDES (203) und SCHMDT (197).

Hydrojodangelicasäure siehe FITTIG (210) und SCHMIDT (196).

Methyläthyl-α-oxyessigsäure, $C_5H_9O_3$, $C_2H_5 \cdot C(CH_3)OH \cdot COOH$. Sie ist von v. MILLER (211), LIEBEN und ZEISEL (198) durch Oxydation der Methyläthylessigsäure mittelst Kalium-Permanganat erhalten worden. BÖCKING (202) führt Aethylmethylketon — aus Methylacetessigäther — durch Blausäureaddition in Methyläthyloxyessigsäure über; letztere ist identisch mit der von ihm bereiteten α-Methyl- α-Oxybuttersäure (siehe oben), ferner mit der Aethomethoxalsäure, deren Aethyläther FRANKLAND und DUPPA (212) gewannen, als sie Oxalsäureäther mit der äquivalenten Menge Jodmethyl und Jodäthyl mischten und die Mischung einige Tage mit granulirtem Zink digerirten.

Die Säure stellt eine weisse, krystallinische Masse vor, welche nach MILLER (211) bei 68°, nach LIEBEN und ZEISEL (198) bei 68·5—69° schmilzt; sie ist in Wasser, in Alkohol und in Aether sehr leicht löslich, sie schmeckt und reagirt intensiv sauer, sublimirt bei 90° in prachtvoll sternförmig gruppirten Nadeln, die auf das Wasser geworfen, während sie sich lösen, lebhaft rotiren.

Das Silbersalz, $C_5H_9O_3Ag$, ist in warzigen Aggregaten zu erhalten, welche ziemlich leicht sich in Wasser lösen. STIASSNY (219) hat für die Löslichkeit dieses Silbersalzes folgende Formel berechnet: $L = 1{\cdot}1038 + 0{\cdot}005131\,(t - 1) + 0{\cdot}00004642\,(t - 1)_2$.

Das Barytsalz, $(C_5H_9O_3)_2Ba$, krystallisirt in schönen, strahlig gruppirten, seideglänzenden Massen.

Das Zinksalz, $(C_5H_9O_3)_2Zn$, bildet einen krystallinischen Niederschlag, welcher in siedendem Wasser wenig, in Alkohol unlöslich ist.

Methyläthyloxyessigsäure-Aethyläther, $C_5H_9O_3{\cdot}C_2H_5$. Seine Darstellung durch FRANKLAND und DUPPA (212) ist bereits oben geschildert worden; er siedet bei 165·5° und besitzt das spec. Gew. 0·9768 bei 13°.

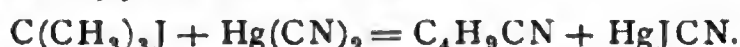
Nach BÖCKING (202) gelingt die Reduction der Oxyessigsäure zu Methläthylessigsäure nur unvollkommen.

Methyläthyl-β-Hydroxyessigsäure (α-Methyl-β-Oxybuttersäure), $CH_3{\cdot}CH(OH){\cdot}CH(CH_3)COOH$, entsteht nach ROHRBECK (214) und v. MILLER (215) durch Wasserstoffanlagerung an den Methylacetessigäther mittelst 3½—4 § Natriumamalgam: Die freie Säure verbleibt als gelber Syrup, welcher im Vacuum dickflüssig, aber nicht fest wird, und auf keinerlei Weise zum Krystallisiren zu bringen ist. Das Natriumsalz ist in farblosen, schönen Nadeln, das Silbersalz in farblosen, glänzenden Blättchen, das Barytsalz, $(C_5H_9O_3)_2Ba + H_2O$, in sternförmig gruppirten Nadeln zu erhalten; das Calciumsalz krystallisirt nicht, sondern verbleibt syrupartig.

Beim Erhitzen mit destillirter Jodwasserstoffsäure auf 110° entsteht nach RÜCKER (216) aus dieser Hydroxysäure keine Jodverbindung, sondern die gewöhnliche bei 62·5° schmelzende Methylcrotonsäure.

Trimethylessigsäure, $C{\genfrac{}{}{0pt}{}{(CH_3)_3}{COOH}}$.

IV. BUTLEROW (213) hat dieselbe dargestellt, indem er trocknes Cyanquecksilber auf tertiäres Butyljodür einwirken liess:



$$C(CH_3)_3J + Hg(CN)_2 = C_4H_9CN + HgJCN.$$

Das so entstandene Nitril wird durch alkoholisches Kali verseift; und zwar, indem es im zugeschmolzenen Rohre bis 100° erhitzt wird. Auf Zusatz von Wasser zu dem Reactionsprodukt scheiden sich die Kohlenwasserstoffe aus, welche abdestillirt werden müssen; der wässrige Rückstand, mit Kohlensäure gesättigt und zur Trockne eingedampft, wird mit Alkohol aufgenommen, eingedunstet und das Kalisalz der Trimethylessigsäure durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die Säure scheidet sich dabei anfangs als Oel ab, wird jedoch leicht fest. Sie ist ohne Zersetzung flüchtig und siedet zwischen 160·5—161·5°. Das farblose Destillat erstarrt sofort.

Bei gewöhnlicher Temperatur stellt sie eine farblose, feste, durchscheinende, halb krystallinische Masse vor, welche bei 34—35° schmilzt und nach dem Erkalten wieder erstarrt, sie ist in Wasser nur wenig löslich, zerfliesst darin selbst bei längerem Stehen nicht, sondern schwimmt auf ihm herum; es braucht 1 Thl. Säure 40 Thle. Wasser von 20° zur Lösung.

Ihr Geruch ist dem der Essigsäure und der gewöhnlichen Valeriansäure ähnlich, sie schmeckt stark sauer und stechend.

Saures Trimethylessigsaures Kalium, $C_5H_4O_2K + 2(C_5H_{10}O_2)$, entsteht beim Versetzen der freien Säure mit concentrirter Potaschelösung in Form von Nadeln, welche durch viel Wasser in freie Säure und in ein schwer krystallisirendes, neutrales Salz zerlegt werden.

Das neutrale Natriumsalz, $C_5H_9O_2Na + 2H_2O$, krystallisirt in flachen Prismen, welche in Alkohol leicht löslich sind, das saure Natriumsalz in Nadeln.

Trimethylessigsaurer Baryt, $(C_5H_9O_2)_2Ba + 5H_2O$, wird durch Sättigen der Säure mit Baryt erhalten; beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur oder während sehr langsamen Erkaltens einer heissen, concentrirten Lösung krystallisirt das Salz in langen, farblosen, glänzenden, federförmig gruppirten Prismen; sie geben im Exsiccator über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, indem sie blind werden, aber ihre Form beibehalten, ihr Wasser ab. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich, auf letzteres geworfen, zeigen die Krystalle sehr lebhafte Rotation.

Das Strontiansalz, $Sr(C_5H_9O_2)_2 + 5H_2O$, bildet flache, leicht verwitternde Prismen.

Das Calciumsalz, $Ca(C_5H_9O_2)_2 + 5H_2O$, Prismen, welche leichter in heissem als in kaltem Wasser löslich sind.

Das Magnesiumsalz, $Mg(C_5H_9O_2)_2 + 8H_2O$, krystallisirt in rhombischen Tafeln. Die Eisensalze sind unlösliche Niederschläge. Das Bleisalz, ein krystallinischer Niederschlag, liefert mit freier Säure ein charakteristisches saures Salz, $Pb(C_5H_9O_2)_2C_5H_{10}O_2$, welches in Nadeln krystallisirt.

Das Zinksalz, $Zn(C_5H_9O_2)_2 + H_2O$, kann in glänzenden Schuppen erhalten werden; 100 Thle. gesättigte Lösung von 20° enthalten 1·7 Thle. wasserfreies Salz.

Das Kupfersalz, $Cu(C_5H_9O_2)_2 + H_2O$, ist ein lebhaft grünlich blauer Niederschlag, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, aus dem er in dunkelgrünen, alkoholhaltigen Prismen krystallisirt.

Das Quecksilberoxydulsalz, ein weisser Niederschlag, der in feine, weisse, schillernde Nadeln umgewandelt werden kann.

Das Quecksilberoxydsalz bildet weisse, glänzende Nadeln.

Das Silbersalz, $(C_5H_9O_2Ag)$. Aus mässig concentrirter Lösung des Barytsalzes wird das Silbersalz durch Silbernitrat oder durch Sättigen der freien Säure mittelst Silbercarbonat [REFORMATZKY (217)] in kleinen, weissglänzenden Bättern erhalten, es ist wasserfrei, wenig in Wasser löslich und wird von letzterem schwer benetzt; aus kochend gesättigter, wässriger Lösung krystallisirt es beim Erkalten in kleinen, ziemlich langen, büschelförmig vereinigten Blättern aus. Beim Erhitzen zersetzt sich das Silbersalz mit Lebhaftigkeit und hinterlässt Silber von blendender Weisse.

Trimethylessigsäure-Methyläther, $C_5H_9O_2\cdot CH_3$, siedet bei 100—102°.

Trimethylessigsäure-Aethyläther, $C_5H_9O_2\cdot C_2H_5$, sein Siedep. liegt bei 118°, sein spec. Gew. beträgt 0·875 bei 0°.

Tertiärer Trimethylessigsäure-Butyläther (Trimethylcarbinoläther), $C(CH_3)_3COO\cdot C(CH_3)_3$. Durch Wechselwirkung zwischen tertiärem Butyljodür und Trimethylessigsaurem Silber entstanden; siedet bei 134—135°.

Trimethylessigester des Trimethyläthylalkohols, $(CH_3)_3C\cdot COO\cdot O\cdot CH_2C(CH_3)_3$, entstanden aus der Einwirkung von 3proc. Natriumamalgam auf ein Gemisch von Trimethylacetylchlorid, $(CH_3)_3C\cdot COCl$), (siehe später) und Trimethylessigsäure. Der Aether siedet bei 164 bis 166°; nebendiesem entsteht Trimethylacetaldehyd, $(CH_3)_3 \equiv C - COH$, welch' letztere Verbindung bei 74—75° siedet, bei + 3° schmilzt, die Dichte 0·7927 bei 18° besitzt und durch seine Natriumbisulfitverbindung gereinigt werden kann [L. TISSIER (218)].

Trimethylacetylchlorür, $C(CH_3)_3COCl$, entsteht bei der Einwirkung von 1 Mol. Phosphorpentachlorid (BUTLEROW) (nach REFORMATZKY von Phosphortrichlorür) auf 1 Mol. der reinen Säure; es siedet bei 105—106°. Als Nebenprodukt bildet sich nach BUTLEROW Trimethylessigsäureanhydrid, welches bei 190° siedet.

Trimethylacetamid, $C(CH_3)_3CONH_2$, geht nach BUTLEROW in Form von weissen, glänzenden Blättchen bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf das Anhydrid hervor.

Trimethyläthylamin, $C(CH_3)_3CH_2NH_2$ [TISSIER (218)].

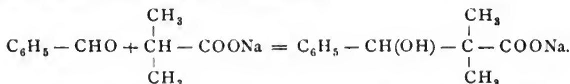
Die Trimethylessigsäure ist nicht ohne Zersetzung bromirbar (117).

Pivalinsäure.

FRIEDEL und SILVA (220, 221) haben durch Oxydation von Pinakolin mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine der Valeriansäure isomere Säure erhalten, welcher sie den Namen »Pivalinsäure« gaben, eine Verbindung, welche BUTLEROW (222) für identisch mit der Trimethylessigsäure erklärt hat. Sie siedet bei 163°, hat aber einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt als die letztere, nämlich 30°, ein Umstand, der wahrscheinlich von einer Verunreinigung durch Essigsäure herrührt. Sie krystallisirt in regulären Krystallen; ein Theil Säure braucht 45·5 Theile Wasser von 20° zur Lösung. Der Aethyläther ist von FRIEDEL und SILVA durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Aethyljodid auf 140° gebildet worden; derselbe siedet bei 118·5; sein spec. Gew. beträgt bei 0° = 0·8773, bei 25 = 0·8535.

GLÜCKSMANN (223) hat die Trimethylbrenztraubensäure, $C(CH_3)_3COCOOH$, durch Silberoxyd oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Trimethylessigsäure oxydirt. Nach ihm übt Kaliumpermanganat in neutraler Lösung selbst in der Hitze keinerlei Einwirkung auf Pinakolin aus; Permanganat in alkalischer Lösung bewirkt als Hauptprodukt Trimethylbrenztraubensäure, während Trimethylessigsäure nur in kleinen Quantitäten entsteht.

Phenyloxypivalinsäure resultirt nach FITTIG (224) aus Benzaldehyd und isobuttersaurem Natrium nach der Gleichung:



$$C_6H_5-CHO + \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{CH}}-COONa = C_6H_5-CH(OH)-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-COONa.$$

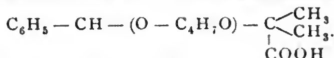
Die Säure krystallisirt in glänzenden Nadeln, die bei 134° schmelzen.

Phenyloxypivalinsaures Barium, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ba + 4H_2O$, krystallisirt in Blättchen.

Phenyloxypivalinsaures Calcium, $(C_{11}H_{13}O_3)_2Ca + 4H_2O$, scheidet sich in schillernden Blättchen ab.

Acetylphenyloxypivalinsäure, $C_6H_5CH(O-C_2H_3O)-C(CH_3)_2COOH$, entsteht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Phenyloxypivalinsäure als ein bei 137° schmelzender und in kleinen Prismen krystallisirender Körper.

Isobutyrylphenyloxypivalinsäure wird gebildet nach OTT (225) aus Isobuttersäureanhydrid, isobuttersaurem Natrium und Bittermandelöl; die nadelförmigen Krystalle schmelzen bei 65°. Ihre Zusammensetzung ist



$$C_6H_5-CH-(O-C_4H_7O)-\underset{COOH}{C}\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Die Säure ist sehr beständig und liefert gut charakterisirte Salze:

Bariumsalz, $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ba + 2H_2O$, haarförmige Nadeln; durch Kochen mit Barytwasser erhält man aus dieser Verbindung neben Isobuttersäure die Phenyloxypivalinsäure zurück.

Calciumsalz, $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ca + 2H_2O$, es krystallisirt nicht gut.

Silbersalz, $(C_{15}H_{19}O_4)Ag$, in Form eines weissen, käsigen Niederschlages.

G. PRAUSNITZ.

Vanadin.*) Geschichtliches. Ein vanadinhaltiges Mineral hat zuerst der Mineraloge DEL RIO in Mexico beschrieben. ALEX. VON HUMBOLDT (1) berichtete darüber in einem Briefe vom 21. Juni 1803 an die französische Akademie der Wissenschaften, dass DEL RIO im Jahre 1801 in dem braunen Bleierz von Zimapan ein neues Metall entdeckt habe, welches, weil seine Salze durch Säuren und im Feuer schön roth würden, den Namen Erythronium (ἐρυθρός, roth) erhalten habe. Etwas später, i. J. 1804., beschrieb indessen DEL RIO (2) das Mineral als ein basisches Bleichromat mit 80·72 $\%$ Bleioxyd und 14·80 $\%$ Chromsäure. Dieselbe Ansicht äusserte 1805 COLLET DESCOTILS (3), welcher das gleiche Mineral analysirt hatte.

Später, i. J. 1830, fand dann SEFSTRÖM (4) in einem schwedischen Eisen, das wegen seiner grossen Dehnbarkeit ausgezeichnet war und aus dem Eisenerz von Taberg bei Jönköping gewonnen wurde, ein neues Metall, welchem er den Namen Vanadium nach einer altnordischen Göttin Vanadis gab. WÖHLER zeigte in demselben Jahre, dass das neue Element identisch mit DEL RIO's Erythronium sei, dass also die ursprüngliche Ansicht des letzteren richtig und das Bleierz von Zimapan Bleivanadat sei[1]).

SEFSTRÖM hatte untersucht, wie das sehr dehnbare Eisen von Taberg sich bei der von RINMANN angegebenen Prüfung spröder Eisensorten verhalte, d. h. ob es bei der Behandlung mit Salzsäure wie diese einen schwarzen Rückstand hinterlasse. Er erhielt, trotz der grossen Ductilität der Eisenproben, zu seiner Ueberraschung in der That einen schwarzen Rückstand. Derselbe erwies sich aber bei näherer Untersuchung als verschieden von dem schwarzen, kohligen Rückstand aus sprödem Eisen. Er fand darin das neue Element, dem er wegen seiner Eigenschaften einen Platz neben Chrom und Uran anwiess. BERZELIUS, welcher das chemische Verhalten des Metalls weiter untersuchte, kam ebenfalls zu dem Schluss, dass es dem Chrom und Molybdän verwandt sei und wie diese Metalle ein säurebildendes Trioxyd, VO_3, liefere. Diese Ansicht fand allgemein Annahme, bis ROSCOE i. J. 1867 zeigte, dass, ebenso wie es in der Geschichte des

[1]) WÖHLER hatte schon vor der Entdeckung SEFSTRÖM's das Braunbleierz von Zimapan analysirt und »etwas Apartes darin gefunden«, hatte die Untersuchung aber nicht vollendet. Beim Bekanntwerden von SEFSTRÖM's Arbeit war er im Besitz des Vanadinpentoxyds. BERZELIUS schrieb ihm über das Zuspätkommen seiner Entdeckung in folgender Weise: »Was die überschickte kleine Probe der Substanz mit dem ? betrifft, so will ich folgende Geschichte erzählen. Im hohen Norden wohnte in alter Zeit die Göttin Vanadis, schön und liebenswürdig. Eines Tages klopfte es an ihrer Thür. Die Göttin war bequem und dachte, es kann wohl noch einmal angeklopft werden; aber es klopfte nicht mehr, sondern der Klopfende ging weiter. Die Göttin, neugierig, wer es sein könne, dem es so gleichgültig war, eingelassen zu werden, sprang ans Fenster und erblickte noch den Weggehenden. Ach, sagte sie für sich, das ist der Schalk WÖHLER. Nun, das hat er ganz verdient, da ihm so wenig daran lag, hereinzukommen. Nach einigen Tagen klopfte es wieder an die Thür, und zwar wiederholt und stark. Die Göttin ging selbst zu öffnen; es war SEFSTRÖM, der eintrat, und eine Folge dieser Begegnung war die Geburt des Vanadins. — Ihre Probe mit dem ? ist in der That Vanadinoxyd.«

*) 1) A. VON HUMBOLDT, GILB. Ann. 18, pag. 122; 71, pag. 7. 2) DEL RIO, Annales de ciencias naturales de Madrid, 1804. 3) COLLET DESCOTILS, Ann. chim. phys. 93, pag. 268. 4) SEFSTRÖM, POGG. Ann. 21, pag. 43. 5) TESCHEMACHER, Jahresber. 1851, pag. 764. 6) WÖHLER, Ann. 41, pag. 345; 102, pag. 383. 7) BÖTTGER, Chem. Centr.-Bl. 1873, pag. 514. 8) STE. CLAIRE-DEVILLE, Compt. rend. 49, pag. 210. 9) HES, Engin. and Min. Journ. 33, pag. 236. 10) TERREIL, Compt. rend. 91, pag. 94. 11) RAMMELSBERG u. SCHÖNE, Berl. Akad. Ber. 1864, pag. 681. 12) DONATH, DINGL. polyt. Journ. 240, pag. 318. 13) ROSCOE, Phil

Urans der Fall war, das niedrigste Oxyd, VO, für das Metall selbst gehalten wurde. Roscoe wies ferner nach, dass auch das Nitrid für das Metall selbst angesehen worden sei, dass das flüchtige Chlorid, (VCl_3), Sauerstoff enthalte und in seiner Zusammensetzung dem Phosphoroxychlorid entspreche, und dass das höchste Oxyd des Vanadins ein Pentoxyd sei. Er stellte zuerst das Metall dar. Demnach ist das Vanadin nicht ein Analogon des Chroms und Molybdäns, sondern gehört in die Gruppen der fünfwerthigen Elemente, Phosphor, Antimon u. s. w. Seine Eigenschaften weisen ihm den entsprechenden Platz im periodischen System der Elemente an.

Vorkommen. Das Vanadin ist in der Natur ziemlich verbreitet, kommt aber immer nur in geringen Mengen vor. Nur einige seltene Mineralien enthalten es in erheblicher Menge. Für die Gewinnung und Untersuchung bietet das Vanadin sich besonders in gewissen Industrieprodukten dar, in welchen es in Folge der fabrikatorischen Processe angehäuft wird; so in Soda, Natriumphosphat, Roheisen, Eisenschlacken, Ziegelthonen.

Vanadinhaltige Mineralien sind die folgenden:

Vanadin, sehr seltenes Mineral, bildet einen gelben, erdigen Ueberzug auf gediegenem Kupfer vom Lake Superior, besteht aus Vanadinpentoxyd, V_2O_5 [Teschemacher (5)].

Vanadinit, $3Pb_3(VO_4)_2 + PbCl_2$, bildet hexagonale Prismen, isomorph mit Pyromorphit. Man findet das Mineral zu Zimapan in Mexico, in Kärnthen, Schottland u. s. w.

Vanadiolit, ein Calciumvanadat mit Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia.

Descloizit, $Pb_2V_2O_7$; dies chlorfreie Bleivanadat kommt ziemlich selten in rhombischen Prismen vor.

Dechenit, ein Blei-Zink-Vanadat, bildet rothe oder röthlich-gelbe Krystallaggregate. Areoxen und Eusynchit sind diesem ähnlich zusammengesetzte Minerale.

Trans. Roy. Soc. 158, I, pag. 1; 159, II, pag. 689; 160, II, pag. 317; Ann. Suppl. 6, pag. 77; 7, pag. 70; 8, pag. 95. 14) Berzelius, Pogg. Ann. 22, pag. 1. 15) Schafarik, Ann. 109, pag. 97. 16) Johnston, N. Edinb. Journ. of sc. 5, pag. 166, 318. 17) Roscoe, Phil. Trans. Roy. Soc., pag. 159, II, pag. 689; Roscoe u. Schorlemmer, Lehrbuch der Chemie, 2, pag. 664; Braunschw. 1879. 18) Thalén, Ann. chim. phys. (4) 18, pag. 243. 19) Rammelsberg, Pogg. Ann. 98, pag. 246. 20) Schabus, Pogg. Ann. 98, pag. 217. 21) Schafarik, Wien. Akad. Ber. 33, pag. 1; 47, pag. 11, 246. 22) Buff u. Wöhler, Ann. 120, pag. 277. 23) Guyard, Bull. soc. chim. 25, pag. 350. 24) Crow, Journ. chem. soc. 30, pag. 453. 25) Wöhler, Mineralanalyse, Göttingen 1861, pag. 150 u. 168. 26) Graham-Otto, Lehrbuch der Chemie II. Abt., pag. 1203; Braunschw. 1881. 27) Norblad, Upsala, Univ. Arsskrift 1874; Bull. soc. chim. 21, pag. 280; 23, pag. 64. 28) Wöhler, Ann. 78, pag. 125. 29) Böttger, Journ. prakt. Chem. 90, pag. 33. 30) Czudnowicz, Pogg. Ann. 120, pag. 17. 31) Witz u. Osmond, Compt. rend. 95, pag. 42. 32) Patera, Dingl. polyt. Journ. 141, pag. 372. 33) v. Hauer, Chem. Centrbl. 1890, pag. 439. 34) Patera, Journ. prakt. Chem. 67, pag. 118. 35) Ste. Claire-Deville, Compt rend. 49, pag. 210. 36) Friedheim, Ber. 23, pag. 353. 1890. 37) Ditte, Compt. rend. 101, pag. 698. 38) Nordenskjöld, Pogg. Ann. 112, pag. 160. 39) Ditte, Compt. rend. 103, pag. 55. 40) v. Hauer, Wien. Akad. Ber. 21, pag. 353; Journ. prakt. Chem. 80, pag. 324. 41) Gerland, Ber. 9, pag. 872. 1876. 42) Kay, Journ. chem. soc. 37, pag. 728. 43) Uhrlaub, Pogg. Ann. 103, pag. 134. 44) Petersen, Journ. prakt. Chem. (2) 40, pag. 45, 193, 271. 45) Piccini u. Georgis, Gazz. chim. 22, pag. 55. 1892. 46) Petersen, Journ. prakt.

Chileït, ein kupferhaltiges Bleivanadat von Chile.

Pucherit, Wismuthvanadat, $BiVO_4$, welches bei Schneeberg in Sachsen in braunrothen, rhombischen Prismen vorkommt.

Volborthit, Calcium-Kupfervanadat, $(CuCa)_3(VO_4)_2 + H_2O$, vom Ural, bildet grüne und gelbe hexagonale Blätter.

Mottramit, $(PbCu)_3(VO_4)_2 + 2(PbCu)(OH)_2$, in ziemlich beträchtlicher Menge vorkommend bei Mottram, St. Andrews in Cheshire, Psittacinit, $(PbCu)_3(VO_4)_2 + 3Cu(OH)_2 + 6H_2O$, Roscoelit, $4AlVO_4 + K_4Si_9O_{20} + H_2O$.

In geringer Menge kommt Vanadin im Uranpecherz [Wöhler (6)] vor; ferner in sehr vielen Gesteinen und Erzen. So nach Böttger (7) in allen Bohnerzen; nach Ste. Claire-Deville (8) im Bauxit, Rutil etc.; nach Hes (9) im Bleimineral von Leadville zu 9·14 $\S$; ferner im Basalt, Trapp, in vielen gelb brennenden Thonen Norddeutschlands, z. B. in dem von Bitterfeld, ferner im Thon von Gentilly [Terreil (10)] Dreux u. s. w. Rammelsberg und Schöne (11), sowie Baumgarten haben es in der Handelssoda und in Abfallprodukten der Aetznatron-Gewinnung aufgefunden, Donath (12) im phosphorsauren Natron.

Darstellung: Metallisches Vanadin wurde zuerst von Roscoe (13) dargestellt. Die Methoden, welche bis dahin zur Darstellung benutzt worden waren, hatten nur Vanadinmonoxyd oder Vanadinnitrid geliefert. Auch Roscoe hat das Vanadin nicht ganz oxydfrei erhalten.

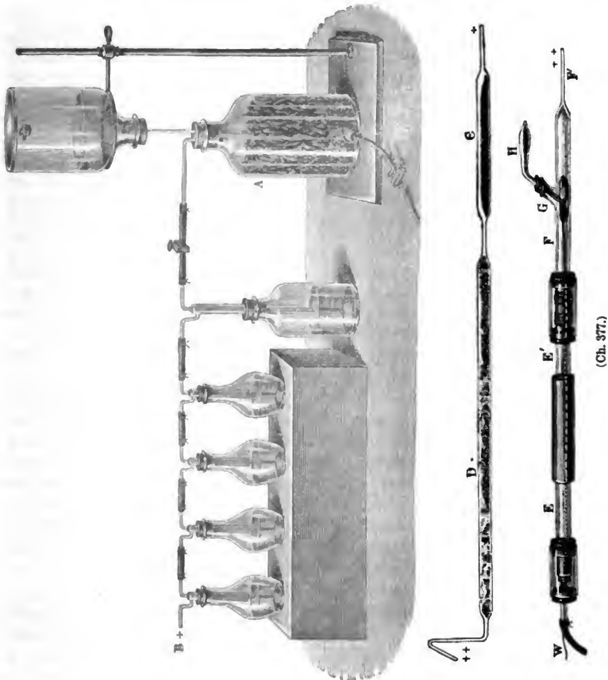
Durch Erhitzen des flüchtigen Vanadinoxychlorids, $VOCl_3$, (Vanadylchlorids) im Ammoniakgasstrom erhielt Berzelius (14) einen metallisch glänzenden Körper, welcher aber nicht das Metall, sondern dessen Nitrid war. Durch Erhitzen des Vanadinpentoxyds mit Kalium erhielt er ein schwarzes Pulver, welches ein Gemisch verschiedener Oxyde war. Schafarik (15) glaubte das Metall als glänzendes Krystallpulver von gelbbrauner Farbe erhalten zu haben durch Erhitzen der Dämpfe von Vanadinoxychlorid im Wasserstoffstrome. Dies Pulver ist aber nach Roscoe ein Gemenge niederer Oxychloride. Johnston (16) erhielt durch Erhitzen von Vanadinpentoxyd mit Kohle einen metallischen Regulus, welcher nach Roscoe Vanadinsilicid gewesen ist.

Roscoe hat das Metall nur durch Reduction des Vanadindichlorids mit Wasserstoff erhalten. Die anscheinend einfache Operation ist thatsächlich äusserst schwierig durchzuführen aus folgenden Gründen. Das Vanadin, bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig, absorbirt in hoher

---

Chem. (2) 40, pag. 193. 47) Piccini u. Georgis, Accad. die Lincei, rendiconti 1888, 5, pag. 592; Ber. 21 c, pag. 586. 48) Baker, Journ. chem. soc. 33, pag. 388; Ber. 1878, pag. 1722. 49) Petersen, Journ. prakt. Chem. 40, pag. 271. 49a) Gerland, Ber. 9, pag. 869. 50) Crow, Journ. chem. soc. (2) 30, pag. 457. 51) Guyard, Bull. soc. chim. (2) 25, pag. 352. 52) Berzelius, Pogg. Ann. 22, pag. 39. 53) Gerland, Ber. 11, pag. 98. 54) Ditte, Compt. rend. 102, pag. 757. 55) Fritzsche, Journ. prakt. Chem. 53, pag. 93. 56) Münzig, Berl. Inaug.-Diss. 1889. 57) Gibbs, Amer. Acad. Proc. 21, pag 50; Amer. Chem. Journ. 7, pag. 209. 58) Friedheim, Ber. 23, pag. 1530. 1890. 59) Fernandez, Ber. 17, pag. 1632. 1884; Halle Inaug.-Diss. 1886. 60) Ditte, Compt. rend. 102, pag. 1019. 61) Rammelsberg, Berl. Akad. Ber. 1883, 1; Wied. Ann. 20, pag. 928. 62) Norblad, Upsala, Univ. Arsskrift 1873. 63) Ditte, Compt. rend. 104, pag. 702, 1061, 1168. 64) Radau, Ann. 251, pag. 114. 65) Czudnowicz, Pogg. Ann. 120, pag. 34. 66) Roscoe, Ann. Suppl. 8, pag. 104. 67) Carnelley, Jahresber. Chem. 1873, pag. 280; Journ. Chem. soc. 11, pag. 323; Ann. 166, pag. 155. 68) Wagner, Dingl. pol. Journ. 223, pag. 633. 69) v. Hauer, Wien. Acad. Ber. 21, pag. 337. 70) Ditte, Compt. rend. 104, pag. 1705. 71) Manasse, Ann. 240, pag. 23. 72) Ditte, Compt. rend. 96, pag. 575, 846, 1046, 1226. 73) v. Hauer, Wien. Akad. Bericht 38, pag. 451. 74) Suguira u. Baker, Journ. chem. soc. 35, pag. 715. 75) Hautefeuille, Compt. rend. 90, pag. 744. 76) Barreswil, Ann. chim. phys. (3) 20, pag. 369. 77) Werther, Journ. prakt. Chem. 88, pag. 195. 78) Briesley, Journ. chem. soc. 1886, pag. 30. 79) Ditte, Compt. rend. 101, pag. 151, 1487. 80) Rosenheim u. Friedheim, Zeitschr. anorg. Chem. 1, pag. 313.

Temperatur sehr leicht Sauerstoff; man muss deshalb jede Spur Sauerstoff oder Wasserdampf bei der Darstellung ausschliessen. Das sehr hygroskopische Vanadiumdichlorid ist nur schwierig rein, d. h. trocken und frei von Oxychloriden zu erhalten. Endlich muss man Sorge tragen, dass kein Sauerstoff durch Diffusion in die Apparate gelangt, welche zur Ausführung der lange Zeit



(Ch. 377.)

dauernden (40—50 Stunden) Reduction dienen. Metallapparate werden in hoher Temperatur porös, Glas und Porcellan werden vom Vanadin angegriffen. ROSCOE benutzte als Gefäss für das Dichlorid Schiffchen aus Platin, welche in Porcellanröhren gebracht wurden.

ROSCOE (17) beschreibt den von ihm benutzten Apparat und die Operation in folgender Weise.

Der Wasserstoffapparat *A* ist so eingerichtet, dass das Gas sich ununterbrochen eine Woche lang entwickeln kann, indem man von Zeit zu Zeit das obere Gefäss mit frischer Säure füllt und die Lösung des Zinksulfats unten ablaufen lässt. Um das Gas zu reinigen, geht es zuerst durch eine Lösung von Bleizucker, dann durch eine mit Silbernitrat und von da durch drei, höchst concentrirte Schwefelsäure enthaltende, Waschflaschen. Um jede Spur Sauerstoff zu entfernen, geht der Wasserstoff dann bei *C* über rothglühenden Platinschwamm und dann bei *D*

über Phosphorpentoxyd, um das gebildete Wasser abzugeben. Die Verbindungen, welche aus Kautschukstopfen und Röhren bestehen, werden mit geschmolzenem Paraffin dicht gemacht und die letzteren noch mit Kupferdraht umbunden.

Der Reductionsapparat, welcher im rechten Winkel mit der Röhre *C*, *D* verbunden ist, besteht aus der Porcellanröhre *EE'*, welche in einem HOFMANN'schen Verbrennungsofen liegt und in der Mitte, wo sie erhitzt wird, von einem Mantel von Eisenblech umgeben ist. Sie ist mit dem Wasserstoffapparat durch die weite Glasröhre *FF'* verbunden, und um einen recht dichten Verschluss herzustellen, ist die Kautschukverbindung zwischen der Glas- und Porcellanröhre mit einem Glascylinder umgeben und der Zwischenraum mit geschmolzenem Paraffin oder Quecksilber gefüllt; eine ähnliche Vorrichtung ist an dem anderen Ende angebracht. Um das wasserfreie Dichlorid, ohne es der Luft auszusetzen, in den Apparat zu bringen, wird es in der Röhre, in der es dargestellt wurde, eingeschmolzen und dieselbe mit einem durchbohrten Kautschukstopfen durch den Tubulus *G* in der Glasröhre *FF'* befestigt.

Nachdem der ganze Apparat so hergerichtet ist, lässt man 12 Stunden lang reinen, trocknen Wasserstoff durch ihn streichen, um alle Luft und Feuchtigkeit auszutreiben. Man nimmt dann die Röhre *H* heraus, schneidet die untere Spitze ab, bringt sie wieder schnell an ihren Platz zurück und dreht sie dann so herum, dass das Dichlorid in das darunter stehende Platinschiffchen fällt, welches man durch das Ende des Platindrahtes *W* in die Mitte der Porcellanröhre schiebt. Nachdem der Draht abgeschnitten, verbindet man das vordere Ende der Röhre mit einer Glasröhre, welche in concentrirte Schwefelsäure taucht, überzieht den Kautschukverschluss des Tubulus mit geschmolzenem Paraffin, lässt wieder reinen Wasserstoff während 6 Stunden durch den Apparat gehen und erhitzt dann allmählich die Mitte der Porcellanröhre zur hellen Rothgluth, so lange sich noch Chlorwasserstoff entwickelt, sodann noch einige Stunden und lässt schliesslich im Wasserstoffstrom erkalten. Der ganze Vorgang dauert 40—80 Stunden, je nachdem man 1—4 Grm. des Dichlorids in Arbeit nimmt.

Eigenschaften. Das auf diese Weise dargestellte Vanadinmetall bildet ein glänzendes, hellgraues Pulver, welches unter dem Mikroskop krystallinisch und silberglänzend erscheint. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt es sich an der Luft nicht oder nur langsam und zersetzt nicht das Wasser. Es oxydirt sich schnell bei gelindem Erhitzen; es verbrennt, in eine Flamme gestreut, unter glänzendem Funkensprühen. An der Luft erhitzt, oxydirt es sich zunächst zu einer braunen Masse, (V_2O oder VO), giebt dann schwarzes Trioxyd, dann blaues Tetroxyd und schliesslich Pentoxyd, V_2O_5. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom erwies es sich weder als flüchtig, noch als schmelzbar.

Das Vol.-Gew. des Vanadins ist 5·5 bei 15°. Es ist nicht magnetisch.

Das Vanadin wird von Salzsäure, auch von heisser, nicht angegriffen; ebenso wenig von verdünnter Schwefelsäure; concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen zu einer gelbgrünen Flüssigkeit. Fluorwasserstoffsäure bildet langsam unter Wasserstoffentwicklung eine grüne Lösung. Von Salpetersäure wird es auch oxydirt unter Entwicklung salpetriger Dämpfe und Bildung einer blauen Lösung. Wässrige Alkalien sind ohne Einwirkung; schmelzendes Alkalihydrat führt es unter Wasserstoffentwicklung in Alkalivanadat über. Im Chlorgas erhitzt, verbrennt es zu Tetrachlorid. Bei Rothgluth verbindet es sich direkt mit Stickstoff zu Nitrid.

Das Vanadin greift Glas und Porcellan in der Hitze an, indem sich Silicium-Vanadin bildet. Dieser Körper entsteht als schwarze Schicht, die weder von Salzsäure noch von Salpetersäure angegriffen wird, wenn man Vanadinverbindungen in Berührung mit kieselsäurehaltigem Material zu reduciren versucht. Auch Platin nimmt Vanadin auf. Um dies wieder zu entfernen, muss man die damit verunreinigten Platingefässe wiederholt an der Luft ausglühen und das entstandene Vanadinpentoxyd mit Lösungsmitteln behandeln.

Das durch Reduction des Dichlorids erhaltene Metall enthält stets Wasserstoff eingeschlossen bis zu 1·3 %. Auch enthält es fast immer Oxyd beigemischt, da bei der langen Dauer der Operation der Zutritt von Luft zu dem Metall durch Diffusion kaum zu vermeiden ist.

Die Reduction des Vanadindichlorids mittelst metallischen Natriums durch Glühen im Wasserstoffstrome erfolgt ruhig; bei Anwendung von Tetrachlorid ist die Reduction explosionsartig. Wenn das Produkt mit Wasser gewaschen wird, um die Chloride zu entfernen, so erhält man ein feines, schwarzes Pulver, welches in Suspension bleibt, und das von Salzsäure gelöst wird und Trioxyd ist; ferner ein schweres, graues Pulver, welches unlöslich in Salzsäure ist und ein Gemenge von metallischem Vanadin mit mehr oder weniger Oxyd darstellt. Wenn man das trockne Pulver im Wasserstoff erhitzt, so tritt eine Feuererscheinung ein. Nach dem Erkalten entsteht bei Luftzutritt eine leichte Flamme an der Oberfläche, indem sich Wasser bildet. Hierbei entsteht vielleicht das Suboxyd V_2O.

Das Vanadin giebt im elektrischen Funken ein Linienspectrum, welches von THALÈN (18) untersucht worden ist. Die hellsten Linien liegen im Blau und Indigoblau.

Atomgewicht. Das Vanadin wurde anfänglich als ein dem Chrom, Wolfram und Molybdän ähnliches Metall angesehen, besonders wegen der äusseren Aehnlichkeit einiger Verbindungen mit entsprechenden dieser Metalle und wegen des gleichzeitigen Vorkommens mit letzteren. Erst die Untersuchungen ROSCOE's haben die wahre chemische Natur dieses Elementes enthüllt und ihm seinen richtigen Platz angewiesen. Die höchste Oxydationsstufe des Vanadins hatte, der anscheinend analogen Chromverbindung entsprechend, die Formel VO_3 erhalten. Für das aus diesem Oxyd erhaltene Reductionsprodukt, welches für das Metall angesehen wurde, in Wahrheit aber Vanadyl VO ist, hatte BERZELIUS (14) die Aequivalentzahl 68·5 gefunden.

Diese Anschauung über die Natur des Vanadins war nicht haltbar angesichts des Isomorphismus und der Dampfdichten gewisser Vanadinverbindungen. Die vanadinsauren Salze sind isomorph mit den Phosphaten und Arseniaten; besonders ist der natürlich vorkommende Vanadinit isomorph mit Apatit, Pyromorphit und Mimetesit. Den Formeln dieser Verbindungen

$3(3CaO \cdot P_2O_5) \cdot CaCl_2$; $3(2PbO \cdot P_2O_5) \cdot PbCl_2$; $3(3PbO \cdot As_2O_5) \cdot PbCl_2$,

entspricht die Formel $3(3PbO \cdot V_2O_5) \cdot PbCl_2$; dagegen nicht die von BERZELIUS dem Vanadinit gegebene Formel $3(3PbO \cdot V_2O_3) \cdot PbCl_2$.

Der Isomorphismus aller dieser Verbindungen wurde zweifellos nachgewiesen von RAMMELSBERG (19), sowie von SCHABUS (20). ROSCOE hat dann gezeigt, dass der bisher für metallisches Vanadin angesehene Körper ein Oxyd war, er hat das wirkliche Metall isolirt und nachgewiesen, dass das Vanadinchlorid von BERZELIUS ein dem Phosphoroxychlorid entsprechendes Oxychlorid $VOCl_3$ ist.

ROSCOE ermittelte das Atomgewicht auf zwei verschiedenen Wegen. Der eine bestand darin, dass er die von BERZELIUS, sowie von CZUDNOWICZ angegebene Methode befolgte und das Vanadinpentoxyd (früher V_2O_3) im Wasserstoffstrom zu Trioxyd oder Vanadyloxyd reducirte, welcher Körper von BERZELIUS für Vanadinoxydul V_2O gehalten wurde.

Die Ausführung der Bestimmungen erforderte gewisse Vorsichtsmaassregeln. Die Vanadinsäure enthält fast immer Phosphorsäure. Schon bei Gegenwart von nur 1 % derselben ist die Reduction des Vanadinpentoxyds unvollständig. Bei

Prüfung der Reinheit des Ammoniumvanadats, welches zur Herstellung des Vanadinpentoxyds diente, durfte dasselbe mit Molybdatlösung keine Reaction geben. War dies nicht der Fall, so wurde es wiederholt umkrystallisirt, oder auch das unreine Vanadinpentoxyd mit dem gleichen Gewicht Natrium in einem eisernen Tiegel erhitzt, worauf der mit Wasser ausgewaschene Rückstand durch Glühen an der Luft bis zur Gewichtsconstanz ein reines Präparat lieferte. Das bei der Reduction erhaltene Trioxyd wurde im Wasserstoffstrom erkalten gelassen und, um es vor der Einwirkung von Sauerstoff und Wasser zu schützen, in Glasröhren eingeschmolzen. Der zur Reduction dienende Wasserstoff wurde vollkommen gereinigt und getrocknet, indem derselbe eine Reihe von Waschflaschen mit Lösungen von Bleinitrat, Silbernitrat, Natriumpyrogallat, Aetznatron und Schwefelsäure passirte und zur Entfernung der letzten Spuren von Sauerstoff über glühendes metallisches Kupfer und nochmals zum Trocknen durch Schwefelsäure geleitet wurde. Phosphorsäureanhydrid wurde zum Trocknen nicht verwendet, weil von diesem Körper Spuren mit fortgeführt werden können, welche die vollständige Reduction des Vanadinpentoxyds verhindern. Durch Wägung des Trioxyds und des durch erneute Oxydation desselben erhaltenen Vanadinpentoxyds wurde als Mittel mehrerer Versuche die Zahl 51·24 gefunden.

Die Analyse des Vanadyltrichlorids, $VOCl_3$, zu Silber, Chlorsilber und Vanadinpentoxyd ergab als Mittel von 17 Versuchen die Zahl 51·16.

Wenn O = 16 gesetzt wird, so ist die Atomgewichtszahl V = 51·21.

Das Vanadin gehört in die fünfte Gruppe des periodischen Systems zwischen Phosphor (= 31) und Arsen (= 75) und ist wie diese drei- und fünfwerthig.

Vergleichsweise seien noch die Formeln und Bezeichnungen einiger Vanadin-Verbindungen gemäss dem älteren und neueren Atomgewicht angeführt.

Nach Berzelius	Nach Roscoe
V Vanadin	VO Vanadinoxyd (Vanadyl)
V_2O Vanadinoxydul	V_2O_3 Vanadintrioxyd
VO Vanadinoxyd	V_2O_4 Vanadintetroxyd
V_2O_3 Vanadinsäureanhydrid	V_2O_5 Vanadinpentoxyd
VCl_3 Vanadinchlorid	$VOCl_3$ Vanadyltrichlorid.

Verbindungen mit Sauerstoff.

Vanadinsuboxyd, V_2O, entsteht bei langsamer Oxydation von Vanadin an der Luft und bildet ein braunes Pulver, welches beim Erhitzen unter Erglühen in höhere Oxyde übergeht (Roscoe).

Vanadinoxyd, VO oder V_2O_2, (**Vanadindioxyd**). Dieses, von Berzelius als Vanadinmetall beschriebene Oxyd entsteht durch Erhitzen höherer Oxyde mit Natrium. Roscoe stellte es dar durch Hindurchleiten eines Gemisches von Vanadyltrichlorid ($VOCl_3$)-dampf mit stark überschüssigem Wasserstoff durch ein glühendes, mit Kohle gefülltes Rohr. Während feste Oxychloride in den hinteren Theil der Röhre sublimiren, bleibt das Vanadinoxyd als metallisches, graues Pulver, gemischt mit Kohle, zurück.

Das Oxyd, vom Vol.-Gew. 3·64, ist unlöslich in Wasser, löslich in Säuren, mit welchen es eine blaugraue, stark reducirende Lösung giebt. Beim Erhitzen in Sauerstoff geht es in Pentoxyd, beim Erhitzen in Chlorgas in Vanadyltrichlorid über.

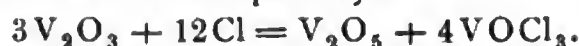
In Lösung entsteht das Oxyd, wenn die Lösung von Vanadinpentoxyd in heisser, concentrirter Schwefelsäure nach dem Verdünnen mit Wasser, mit

Natriumamalgam, Zink oder Cadmium in Gegenwart von Platin reducirt wird. Die grüne Farbe der Pentoxydlösung geht durch Blau (Tetroxyd), Grünblau (Tetra- und Trioxyd), Grün (Trioxyd und Dioxyd) in Lavendelblau (Dioxyd) über. Während die Lösung, so lange sie noch Tetroxyd enthält, sauer reagirt, wirkt sie von da ab entfärbend auf Lackmuspapier. Durch Tritriren der vollständig reducirten Lösung mit Kaliumpermanganat wird das Vorhandensein von Vanadindioxyd erwiesen. Die schwefelsaure Lösung des Dioxyds absorbirt sehr energisch Sauerstoff, entfärbt Indigo u. s. w. Wenn die überschüssige Schwefelsäure durch Zink neutralisirt worden ist, so geht die Farbe der Lösung, welche ein empfindlicheres Reagens auf Sauerstoff, als Alkalipyrogallat darstellt, bei der Oxydation in Braun über in Folge der Bildung von Trioxyd. Wenn die Lösung sauer ist, so wird sie durch Sauersoffaufnahme blau, indem Vanadintetroxyd entsteht.

Aus der Lösung des Dioxyds wird durch Ammoniak oder Alkali eine braune, an der Luft sich sofort oxydirende Masse gefällt, welche augenscheinlich ein Vanadinhydroxyd ist.

Vanadintrioxyd, V_2O_3, ensteht durch Reduction von reinem, phosphorsäurefreiem Vanadinpentoxyd mittelst Wasserstoff bei Rothgluth [SCHAFARIK (21), ROSCOE]. Die Reduction geht nicht über das Trioxyd hinaus. BERZELIUS hat durch Erhitzen von Vanadinpentoxyd im Kohlentiegel den Körper als graphitähnliche Masse erhalten. ROSCOE hat denselben beim Durchleiten von Wasserstoff und Vanadyltrichloriddampf durch ein rothglühendes Rohr in Form schwarzer, glänzender Krystalle dargestellt.

Das Vanadintrioxyd bildet ein schwarzes, graphitähnliches Pulver oder schwarze, glänzende Krystalle vom Vol.-Gew. 4·72 bei 16°. Es ist unschmelzbar und nach BERZELIUS ein guter Leiter der Elektricität. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es wie Schwamm; bei gewöhnlicher Temperatur bedeckt es sich mit einer blauen, bisweilen krystallisirten Schicht von Tetroxyd; es absorbirt auch Wasser aus der Luft. Ammoniakgas verwandelt es in der Hitze in Vanadinnitrid. Es ist löslich in Wasser bei Luftzutritt, unlöslich in Alkalien. Salpetersäure oxydirt es rasch und giebt damit eine blaue Lösung. Chlor bildet mit dem Trioxyd Vanadylchlorid und Vanadinpentoxyd:



$$3V_2O_3 + 12Cl = V_2O_5 + 4VOCl_3.$$

Man erhält eine Lösung des Trioxyds, wenn man die verdünnte Lösung von Vanadinpentoxyd in Schwefelsäure mittelst Magnesiums reducirt, wobei die Reduction nicht so weit fortschreitet, wie mit Zink, Cadmium und Natriumamalgam. Eine Lösung des Körpers entsteht auch, wenn durch die neutrale Lösung des Dioxyds ein Luftstrom geleitet wird. Es bildet sich eine braune Flüssigkeit, die auf Zusatz von etwas Salzsäure grün wird. Die Oxydationsstufe des Trioxyds in diesen Lösungen wurde durch Titriren mit Permanganatlösung bestimmt (ROSCOE).

Vanadintetroxyd, Anhydrid der vanadinigen oder Hypovanadinsäure, V_2O_4, (Vanadindioxyd, VO_2). BERZELIUS erhielt diesen, von ihm Vanadinoxyd genannten Körper durch starkes Glühen eines Gemenges von 95 Thln. Vanadintrioxyd mit 115 Thln. Vanadinpentoxyd in einer Kohlensäureatmosphäre. Das Anhydrid entsteht ferner durch Erhitzen der Hypovanadinsäure bei Luftausschluss. BUFF und WÖHLER (22) haben das Oxyd durch Elektrolyse des im Platintiegel geschmolzenen Pentoxyds erhalten, wobei eine lebhafte Gasentwicklung eintritt. Das in dem Produkt noch vorhandene Vanadinpentoxyd wird durch Auslaugen der Masse mit Natriumcarbonat entfernt.

Nach ROSCOE entsteht das Tetroxyd in Form indigoblauer Krystalle durch langsame Oxydation des Trioxyds an der Luft. BERZELIUS hat den Körper durch Erhitzen von Ammoniumvanadat bis zum Aufhören die Ammoniakentwicklung erhalten, wobei sich indessen auch Trioxyd und nach ROSCOE wahrscheinlich auch Vanadinnitrid bildet, während Vanadinpentoxyd zurückbleibt. GUYARD (23) hat das Tetroxyd durch Glühen der Einwirkungsprodukte von Salzsäure oder Oxalsäure auf Vanadinpentoxyd (Chlorid oder Oxalat des Vanadintetroxyds) bei Luftabschluss erhalten. Auch CROW (24) hat es durch Erhitzen des Vanadintetroxydchlorids, $V_2O_4Cl_2 + 5H_2O$, im Kohlensäurestrom dargestellt.

Das Vanadintetroxyd bildet je nach der Art der Darstellung ein glänzendes, dunkelstahlfarbenes Pulver oder kleine, indigblaue Krystalle. Bei der Erweichungstemperatur des Glases schmilzt es noch nicht. Durch Erhitzen im Wasserstoffstrom wird es zu Trioxyd reducirt. An der Luft erhitzt, oxydirt es sicht zu Pentoxyd. Dieselbe Oxydation bewirkt Salpetersäure. Aus der Luft absorbirt es allmählich Wasser und bildet ein dunkelolivgrünes Hydrat. Es nimmt auch Kohlensäure auf und vereinigt sich sowohl mit Säuren als auch mit Alkalien.

Vanadintetroxydhydrat, vanadinige Säure, Hypovanadinsäure, $V_2O_4 + 7H_2O$ oder $V_2O_2(OH)_4 + 5H_2O$ oder $VO(OH)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$, wird aus den blauen Lösungen des Vanadintetroxyds in Säuren durch Natriumcarbonat gefällt; ebenso aus den blauen Lösungen des Vanadinpentoxyds in Säuren bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, Zucker, Alkohol oder Oxalsäure, welche Körper reducirend wirken. Das Hydrat bildet einen grauweissen Niederschlag, der bei Luftausschluss ausgewaschen werden muss und beim Trocknen im Vacuum ein graubraunes Pulver bildet, welches beim Glühen unter Luftabschluss schwarz wird und bei 100° 4 Mol. Wasser verliert. Der Körper ist löslich sowohl in Säuren als auch in Alkalien, deren Carbonaten und Bicarbonaten.

Vanadinpentoxyd, Vanadinsäureanhydrid, V_2O_3. Dies ist die wichtigste Vanadinverbindung, welche das Ausgangsmaterial für die Darstellung aller übrigen Vanadinverbindungen bildet. Da das Vanadin zwar ziemlich verbreitet, aber immer nur in geringen Mengen in der Natur vorkommt, so ist die Gewinnung des Vanadinpentoxyds oft nicht ganz einfach.

Zur Verarbeitung des seltenen Vanadinits, $3Pb_3(VO_4)_2 + PbCl_2$, hat WÖHLER (251) folgendes Verfahren angegeben. Man behandelt das Mineral mit Salpetersäure, wobei es zunächst roth wird und sich dann löst. Wenn man die Lösung mit Ammoniak und überschüssigem Schwefelammonium versetzt, so wird Schwefelblei ausgefällt, und man erhält eine rothe Flüssigkeit, aus welcher Säuren dunkelbraunes Vanadinsulfid fällen. Man röstet den Niederschlag unter Luftzutritt und schmilzt ihn dann mit etwas Salpeter zusammen, wobei sich Kaliumvanadat bildet. Man löst das Salz in Wasser und bringt in die Lösung festen Salmiak, worauf sich Ammonium(meta)vanadat ausscheidet, welches in einer Salmiaklösung unlöslich ist. Man kann nach GRAHAM-OTTO (26) auch aus der salpetersauren Lösung des Minerals das Blei mittelst Schwefelwasserstoffs fällen, die entstandene blaue Lösung zur Trockne abdampfen und das Vanadintetroxyd durch Glühen an der Luft höher oxydiren.

Der Vanadinit wird von Schwefelsäure nur unvollständig zersetzt, leichter durch Zusammenschmelzen mit Kaliumbisulfat. Bei Behandlung der Schmelze mit Wasser bleibt das Bleisulfat zurück, während Kaliumvanadat in Lösung geht.

Man kann das Mineral auch mit einem Gemisch von concentrirter Salzsäure und Alkohol behandeln, nach Auswaschung des abgeschiedenen Bleichlorids mit

Alkohol, die blaue Lösung zur Verjagung von überschüssiger Salzsäure erhitzen, durch Zusatz von Alkali Vanadintetroxydhydrat fällen und dies durch Einwirkung von Chlor höher oxydiren, worauf die Vanadinsäure wie gewöhnlich als Ammoniumvanadat gefällt wird.

JOHNSTON (16) löst den Vanadinit in Salpetersäure, fällt Blei und Arsen mit Schwefelwasserstoff aus und verdampft das Filtrat zur Trockne. Der Rückstand wird mit einer heissen concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak behandelt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich vanadinsaures Ammoniak aus, das man durch Glühen in Vanadinpentoxyd überführt.

Verarbeitung von Frischeisenschlacken. SEFSTRÖM erkannte nach der Entdeckung des Vanadins im Eisen von Taberg, dass die Frischschlacken dieses Eisens mehr davon enthielten, als das Eisen selbst. BERZELIUS und SEFSTRÖM schlugen zur Gewinnung des Vanadins aus diesem Material folgenden Weg ein. Die pulverisirte Schlacke (1 Theil) wird mit 1 Thl. Salpeter und 2 Thln. Natriumcarbonat gemischt und stark erhitzt. Die erkaltete Masse wird pulverisirt und mit heissem Wasser ausgezogen. In der Kaliumvanadat enthaltenden Lösung wird das überschüssige Alkali mit Salpetersäure neutralisirt, worauf die Lösung mit Chlorbarium oder Bleiacetat versetzt wird. Der entstandene Niederschlag enthält Blei- bezw. Bariumvanadat und -Phosphat, ferner Kieselsäure, Zirkonerde und Thonerde. Noch feucht, wird derselbe mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. In der dunkelroth gewordenen Flüssigkeit wird durch Zusatz von Alkohol blaues Vanadintetroxydsalz erzeugt. Man dampft das blaue Filtrat stark ein, setzt etwas Fluorwasserstoffsäure zu, um noch vorhandene Kieselsäure auszutreiben, raucht durch weiteres Erhitzen die Schwefelsäure ab und glüht den Rückstand, welcher unreines Vanadinpentoxyd darstellt. Man schmilzt denselben mit Salpeter, wobei Zirkonerde und Thonerde zurückbleiben. Aus der wässrigen Lösung der Schmelze wird durch Zusatz von festem Salmiak weisses Ammoniumvanadat gefällt. Dies wird mit Salmiaklösung, dann mit Weingeist ausgewaschen und aus Wasser umkrystallisirt.

WÖHLER empfiehlt, die wie vorhin erhaltene Lösung nach Auskrystallisation eines grossen Theiles Salpeter mit Bleiacetat zu fällen, den Niederschlag wie oben mit rauchender Salzsäure und Alkohol zu digeriren, die blaue Lösung nach dem Eindampfen auf Syrupsdicke mit Kalilauge zu versetzen und dann Chlor einzuleiten, bis die Metalloxyde wieder gelöst sind, worauf Ammoniumvanadat hergestellt wird.

NORBLAD (27) hat die Taberger Frischschlacke mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, die Lösung mit Eisen neutralisirt, zur Trockne eingedampft und den Rückstand mit Wasser ausgelaugt. Aus der Lösung lässt man die grösste Menge Eisensulfat krystallisiren. Die Mutterlauge wird wieder eingedampft und der Rückstand mit Salpeter geglüht. Beim Auslaugen mit Wasser bleibt Eisenoxyd zurück. Aus der Lösung lässt man Salpeter krystallisiren. Aus der Mutterlauge wird durch Einleiten von Kohlensäure Kieselsäure gefällt. Dann wird wie gewöhnlich Ammoniumvanadat erzeugt.

Bohnerze, welche meistens vanadinhaltig sind, werden nach WÖHLER (28) mit Salpeter geglüht. Die zerriebene Masse giebt mit Wasser eine gelbe Lösung, welche vanadinsaures, chromsaures (event. molybdänsaures), arsensaures, phosphorsaures, kieselsaures und salpetrigsaures Kali und Thonerde enthält. Sie wird mit Salpetersäure bis zu schwacher Alkalität neutralisirt, so, dass keine salpetrige Säure entweicht, welche Vanadinsäure und Chromsäure desoxydiren würde. Das

Filtrat von ausgefällter Thonerde und Kieselsäure wird mit Chlorbarium versetzt, der Niederschlag der Barytsalze obiger Säuren noch feucht mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die rothgelbe Säurelösung mit Ammoniak neutralisirt, worauf nach Concentration der Lösung durch Zusatz eines Stückes Salmiak Ammoniumvanadat gefällt wird. Aehnlich verfährt BÖTTGER (29). Auch CZUDNOWICZ (30) hat in dieser Weise Vanadinpentoxyd aus dem Eisenerz von Haverlotz am Harz dargestellt.

Nach G. WITZ und J. OSMOND (31) enthalten die basischen Bessemer-Schlacken von Creuzot, welche dem Oolith von Mazenay entstammen, gegen 2% Vanadinpentoxyd. Um dies zu gewinnen, wird die gröblich zerkleinerte Schlacke mehrere Tage lang mit Salzsäure von 22° B. digerirt, bis die Lösung 35 bis 36° B. zeigt. Die Lösung enthält das Vanadin als Tetroxyd. Man versetzt dieselbe nach der Neutralisation mit Alkaliacetat. Es erfolgt ein blaugrauer Niederschlag, welcher den grössten Theil des Vanadins als phosphorsaures Vanadintetroxyd enthält im Gemisch mit anderen Stoffen. Mit diesem Niederschlag wird das Verfahren wiederholt, worauf man ein, 20% Vanadin enthaltendes Produkt erhält. Dasselbe wird getrocknet und an der Luft geröstet. Das ockergelb gewordene Pulver wird mit Ammoniakwasser digerirt, wodurch man eine orangefarbene Lösung von Ammoniumorthovanadat erhält. Die Lösung wird gekocht, bis sie farblos geworden ist, filtrirt und wie gewöhnlich mit Salmiak versetzt, um Ammoniummetavanadat auszufällen. Aus 14 Kgrm. Schlacken hat man 250 Grm. Ammoniumvanadat gewonnen.

ROSCOE hat Vanadinpentoxyd in beträchtlicher Menge aus dem Mottramit, $(CuPb)_5V_2O_{10} + 2H_2O$, dargestellt, einem Mineral, welches als dünner Ueberzug auf den Körnern des Keupersandsteins von Alderley Edge und Mottram in Cheshire und auch an anderen Orten vorkommt. Man extrahirte in einer dortigen Fabrik das zerkleinerte Gestein mit starker Salzsäure und setzte der Lösung Chlorkalk und Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction zu. Hierbei blieben Nickel, Kobalt und ein Theil Kupfer in Lösung, während Blei, Eisen, Arsen (vornehmlich aus der angewendeten Säure stammend), der grössere Theil Kupfer und Vanadin sich im Niederschlag befanden. Dieser wurde wieder in Säuren gelöst, und das Kupfer wurde durch Zink ausgefällt. Hierbei blieb die Lösung, nachdem alles Kupfer ausgefallen war, dennoch blau gefärbt, und dieser Umstand war es, der ROSCOE zur Auffindung des Vanadins in diesen Laugen führte. Durch Fällung erhielt er aus denselben ein Produkt mit 2% Vanadin im Gemisch mit Blei, Eisen, Kalk, Arsen, Phosphorsäure und Schwefelsäure. Dieser Niederschlag wurde getrocknet, gepulvert und mit dem vierfachen Gewicht Kohle bei Luftabschluss mehrere Tage stark geglüht, wodurch alles Arsen entfernt wurde. Der Rückstand wurde mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichtes an Soda gemischt und im Flammofen geröstet. Hierdurch wurde alles Vanadin in lösliche Vanadate übergeführt. Die durch Auslaugen der Masse erhaltene Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit schwefliger Säure behandelt, um Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren, welche dann durch Schwefelwasserstoff gefällt wurde. Die blaue Lösung wurde mit Ammoniak genau neutralisirt, das gefällte Oxyd ausgewaschen, mit Salpetersäure oxydirt und in Lösung gebracht, die sodann zur Trockne verdampft wurde. Das so erhaltene rohe Vanadinpentoxyd wurde mit Ammoniumcarbonatlösung digerirt, wobei Eisenoxyd, Thonerde, Calciumsulfat etc. zurückblieben. Die filtrirte Lösung wurde bis zur Ausscheidung von Ammoniumvanadat concentrirt, welches mit Chlorammoniumlösung ausgewaschen wurde.

Das Vanadat wurde durch Erhitzen zersetzt, der Rückstand wieder in Ammoniak gelöst, wobei Kieselsäure, Phosphate etc. zurückblieben. Durch wiederholte Umkrystallisation erhielt man reines, vanadinsaures Ammoniak.

SCHAFARIK hat Vanadinpentoxyd aus den Rückständen von der Verarbeitung der Joachimsthaler Uranpecherze, in welchen WÖHLER das Vorkommen von Vanadin nachgewiesen hatte, dargestellt. In den Joachimsthaler Hütten wurde nach dem Verfahren von PATERA (32) die durch Auslaugen des mit Soda und Salpeter gerösteten Erzes gewonnene Lauge (der Rückstand dient zur Bereitung von Urangelb; s. dass.) mit Ammoniak und Magnesiumsulfat zur Entfernung der Arsensäure versetzt. Die vom Niederschlag getrennte Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Gerbsäure (Galläpfelaufguss) vermischt und mit Soda neutralisirt. Es fällt ein dunkelblauer, voluminöser Niederschlag von gerbsaurem Vanadinpentoxyd, dem noch Natriumtannat nebst Molybdän-, Wolfram-, Arsen-, Uran- und Kieselsäureverbindungen beigemischt sind. Dieser Niederschlag wird nun nach SCHAFARIK mit Salpeter und Soda geglüht. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung mit Salmiak gefällt. Der Niederschlag von Ammoniumvanadat enthält noch wolframsaures Ammoniak, das man durch wiederholtes Umkrystallisiren entfernen kann, oder besser, indem man das aus der Fällung dargestellte rohe Vanadinpentoxyd mit verdünnter Schwefelsäure bei mässiger Wärme digerirt, so lange die Flüssigkeit sich noch roth färbt. Das Vanadinpentoxyd geht in Lösung, während Wolframsäure und Wolframoxyd zurückbleiben. Das schwefelsaure Vanadinpentoxyd reducirt man durch Zusatz von Oxalsäure zum Sulfat des Tetroxyds, dampft die Lösung ein, bis Säuredämpfe entweichen, filtrirt nach dem Erkalten von dem Divanadylsulfat, wäscht dies mit Alkohol und glüht.

Nach v. HAUER (33) glüht man den durch Gerbsäure hervorgebrachten Niederschlag, laugt den Rückstand mit Wasser aus und erhitzt ihn wieder mit Salpeter. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht. Aus den erhaltenen Laugen wird die Vanadinsäure durch Salmiak ausgefällt, als Ammoniumvanadat. Ein ähnliches Verfahren hat PATERA angegeben.

H. STE. CLAIRE-DEVILLE hat Vanadinpentoxyd aus Bauxit dargestellt. Dem gepulverten Mineral wird zunächst durch Salzsäure kohlensaurer Kalk entzogen. Der Rückstand wird in einem eisernen Gefässe mit Soda geglüht. Die wässrige Lösung der Schmelze wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und enthält dann Sulfovanadat, während Kieselsäure, Thonerde etc. sich abscheiden. Durch Zusatz von Essigsäure oder Schwefelsäure zur Lösung scheidet sich Schwefelvanadin aus, welches beim Glühen an der Luft Vanadinpentoxyd giebt.

Ziegel aus vanadinhaltigem Thon der Braunkohlenformation zeigen gelbgrüne Auswitterungen. Durch Behandlung derselben mit Wasser erhält man eine gelbe Lösung, deren Abdampfrückstand etwa 45§ Kaliumvanadat enthält neben den Sulfaten von Kalium, Calcium, Magnesium, Chlornatrium und molybdän saurem Natrium. Man kann nach SEGER die Salzmasse in Salpetersäure lösen und aus der grünen Lösung die Vanadinverbindungen durch Chlorbarium und Ammoniak als chokoladebraunes Pulver fällen. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet, in heisser concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung zur Fällung des Bariumsulfats in Wasser gegossen. Die Lösung wird dann unter Zusatz von Salpetersäure zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht, wobei man geschmolzenes Vanadinpentoxyd erhält.

Reines Vanadinpentoxyd erhält man nach ROSCOE durch Zersetzen des Vanadyltrichlorids mit Wasser. Das pulverförmig sich ausscheidende Pentoxyd digerirt man mit Schwefelsäure und, um etwas hartnäckig anhaftende Kieselsäure zu entfernen, mit Fluorwasserstoff. Man verjagt dann die Säure und schmilzt den Rückstand, welcher beim Erkalten in langen, rothbraunen Krystallnadeln erstarrt.

Das aus den Vanadinerzen gewonnene Ammoniumvanadat, sowie das aus letzterem erfolgende Vanadinpentoxyd enthält meistens noch Kieselsäure, Phosphorsäure, häufig auch Wolframsäure. Zur Reinigung löst man das Pentoxyd wiederholt in Ammoniak und fällt durch Salmiakzusatz Ammoniumvanadat. Oder man schmilzt das Pentoxyd mit Salpeter, löst die Schmelze in Wasser und setzt das Kaliumvanadat durch Zusatz von Salmiak in Ammoniumvanadat um. Kieselsäure entfernt man durch Behandeln des Pentoxyds mit Flusssäure. Schwieriger ist die Trennung von Wolframsäure, welche mit Vanadinsäure eine chemische Verbindung bildet. Die Trennung mittelst Schwefelsäure ist bereits oben angegeben. v. HAUER stellt saures Ammoniumvanadat dar und krystallisirt dies aus essigsäurehaltigem Wasser so lange um, als noch ein Rückstand von gelber Wolframsäure bleibt. FRIEDHEIM (36) empfiehlt, die Lösung des wolframsauren Alkalisalzes mit einer concentrirten Lösung von Quecksilberoxydulnitrat zu fällen und sodann mit überschüssigem, frisch gefälltem Quecksilberoxyd zur Neutralisation der freien Säure zu digeriren. Der Niederschlag, welcher neben Quecksilberoxyd die Quecksilbersalze beider Säuren enthält, wird filtrirt, gewaschen und mit rauchender Salzsäure erwärmt. Dabei geht alles Vanadin als Vanadylchlorid, fast alle Wolframsäure und Quecksilberchlorid in Lösung. Durch Zusatz von Wasser wird die Wolframsäure gefällt. Aus dem Filtrat wird das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die Lösung von Vanadylchlorid wird eingedampft, der Rückstand mit Salpetersäure oxydirt und nach Wiederholung der Operation unter Luftzutritt geschmolzen.

Phosphorsäure entfernt man durch Glühen mit Natrium und Auslaugen der Masse mit Wasser. Der Rückstand wird mit Salpetersäure oxydirt und weiter erhitzt.

Das Vanadinpentoxyd bildet drei verschieden gefärbte Modifikationen [DITTE (37)].

Wenn dasselbe durch Erhitzen von Ammoniumvanadat auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Pentoxyds dargestellt wird, so ist es rostfarben von der Farbe des Eisenhydroxyds, um so heller, je feiner das Ammoniaksalz gepulvert war. Der Körper ist ohne Geruch und Geschmack und röthet angefeuchtetes blaues Lackmuspapier. Als ockergelbes Pulver erhält man das Pentoxyd durch Erhitzen des Ammoniumvanadats im Luftstrom auf 440°. Dasselbe ist schwerlöslich in Wasser.

Die rothe Modifikation entsteht durch Glühen von Ammoniumvanadat im geschlossenen Platintiegel, Behandeln des Rückstandes mit Salpetersäure und wiederholtes Glühen. Die dunkelrothe, ockerartige Masse ist hygroskopisch und bildet dunkelrothe, in Wasser lösliche Hydrate mit 1 Mol. und mit 2 Mol. Wasser.

Die krystallisirte Modifikation entsteht durch Behandeln der gelben Modifikation mit Salpetersäure und nachheriges Schmelzen. Die glänzenden, gelblich rothen Krystallnadeln sind fast unlöslich in Wasser, 0·05 Grm. lösen sich in 1 Liter.

Das Vanadinpentoxyd schmilzt bei Rothgluth zu einem dunkel gefärbten Liquidum. Man kann dies sehr stark erhitzen, ohne dass es sich verflüchtigt

oder Sauerstoff abgiebt; bei Gegenwart reducirender Stoffe geht es aber leicht in niedrigere Oxydationsstufen über. Wenn die geschmolzene Masse erstarrt, so wird dieselbe vom Innern aus glühend so lange, als die Krystallisation dauert, und zieht sich dabei stark zusammen. Wenn Verunreinigungen vorhanden sind, besonders Spuren von Phosphorsäure (ROSCOE), so tritt keine Krystallisation ein. Wenn Spuren von niedrigen oder fremden Oxyden vorhanden sind, so ist die Krystallmasse violettbraun; bei etwas stärkerem Gehalt an Oxyden tritt keine Krystallisation ein. Die Krystalle gehören nach NORDENSKJÖLD (38) den rhombischen Systemen an. Das Vol.-Gew. beträgt 3·5 bei 20° (SCHAFARIK), die specifische Wärme 0·1622. Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Pentoxyds entsteht Tetroxyd.

Beim Erhitzen desselben mit Kohle wird es in Trioxyd umgewandelt, ebenso durch Wasserstoff, auch durch Schmelzen mit Cyankalium [DITTE (103)]. Kalium und Natrium bewirken nur unvollständige Reduction zu einem Gemisch verschiedener Oxyde. Die Reduction zu Tetroxyd lässt sich durch viele Körper bewirken, wie rauchende Salpetersäure, schweflige Säure, Oxal-, Citronen-, Weinsäure etc., Alkohol, Zucker etc. Mit Salzsäure entsteht eine orangefarbene Lösung, aus welcher sich aber bald Chlor entwickelt; die Lösung vermag Gold und Platin aufzulösen.

Das Vanadinpentoxyd schmilzt auf Kohle vor dem Löthrohr zu einer graphitfarbenen Masse von Tetroxyd. Mit Phosphorsalz giebt es eine schön grüne Perle, die beim Erkalten braun wird; mit Borax ein grünes Glas. Das Verhalten gleicht dem des Chromoxyds; aber die grüne Vanadinperle wird zum Unterschied von der Chromperle gelb in der oxydirenden Flamme.

Wie dem Phosphorpentoxyd, so entsprechen dem Vanadinpentoxyd drei Säuren, welche analog den Phosphorsäuren als Ortho-, Pyro- und Metavanadinsäure zu bezeichnen sind.

Die Orthovanadinsäure, H_3VO_4 oder $VO(OH)_3$, ist in freiem Zustande nicht bekannt, sondern nur in Form leicht veränderlicher Salze.

Pyrovanadinsäure, $H_4V_2O_7$ oder $V_2O_3(OH)_4$, wird nach v. HAUER (40) beim Fällen eines Tetravanadats oder Hexavanadats mit Salpetersäure als brauner, dem Eisenhydroxyd gleichender Niederschlag gefällt. Der Niederschlag enthält immer eine geringe Menge der Basis. In trockner Luft, über Schwefelsäure verliert derselbe 1 Mol. Wasser. Die Säure löst sich erst in 1000 Thln. Wasser, doch röthet die hellgelbe Lösung Lackmuspapier. In Säure ist sie leicht löslich. Ammoniak löst das Hydrat leicht auf. Viele oxydable Substanzen reduciren die Säure. In der rothgelben, salzsauren Lösung entwickelt sich allmählich Chlor unter Grünfärbung derselben.

Metavanadinsäure, HVO_3 oder $VO_2\cdot OH$, entsteht durch Wasserentziehung aus dem vorigen Körper. GERLAND (41) hat die Säure in glänzenden, goldgelben bis orangegelben Blättchen erhalten durch Kochen von Kupfervanadat mit wässriger schwefliger Säure. Die Krystalle enthalten noch Kupfer und schweflige Säure. Werden sie von neuem mit einer heissen Lösung von schwefliger Säure behandelt, so verwandeln sie sich in ein Gemenge von braunen und orangefarbenen Krystallen, von denen die ersteren von schwefliger Säure gelöst werden. Die letzteren sind Metavanadinsäure, welche beim Erhitzen auf dunkle Rothgluth in Vanadinpentoxyd übergeht. GERLAND hat die Säure ferner durch Vermischen einer salmiakhaltigen Lösung von Kupfersulfat mit Ammoniumvanadat, bis ein bleibender Niederschlag zu entstehen beginnt, und Erhitzen auf 75°

erhalten. Glanz und Farbe der goldgelben Blättchen werden beeinträchtigt durch Kupfervanadat, welches sich mit der Säure ausscheidet. Man kann den Niederschlag durch Behandlung mit Schwefelsäure und mit schwefliger Säure reinigen. Auch aus Zinkvanadat lässt sich Metavanadinsäure erhalten.

Die gelben Krystalle lassen sich als gut deckende Farbe, Vanadinbronze, in der Art der echten Goldbronze verwenden.

Wenn die frisch bereitete Lösung des Kupfervanadats bei niedriger Temperatur in flachen Schalen rasch verdunstet wird, so hinterbleibt ein krystallinischer Rückstand, der sich in kaltem Wasser klar auflöst, und aus dessen Lösung beim Erhitzen sich unlösliche Metavanadinsäure abscheidet. Wenn die Lösung der Dialyse unterworfen wird, so gehen die Salze in einigen Tagen bis auf Spuren durch das Diaphragma, und die Vanadinsäure bleibt in der rückständigen Lösung. Beim Erhitzen derselben scheidet sich nichts aus, beim Eindampfen dagegen amorphes rothes Vanadinpentoxyd.

Nach GUYARD (23) sind die als Metavanadinsäure bezeichneten bronzefarbenen Blättchen ein Ammoniumvanadat, wahrscheinlich das von NORBLAD (37) dargestellte Ammoniumhexavanadat, $(NH_4)_2V_6O_{16}$. Beim Erhitzen in geschlossener Röhre giebt der Körper nicht Vanadinpentoxyd, sondern eine schwarze, unschmelzbare Masse, wahrscheinlich ein Gemenge von Vanadinoxyden und Vanadinnitrid. GUYARD beschreibt als Metavanadinsäure ein braunrothes Pulver, welches durch Erhitzen eines Alkalivanadats mit Salpetersäure auf 80° erhalten wird.

Verbindungen mit Schwefel.

Nach den Angaben von BERZELIUS ist die Verwandtschaft des Vanadins zum Schwefel nur gering. Die von ihm für Vanadin angesehenen Körper (Oxyd und Nitrid) konnten mit Schwefel bis zum Sieden des letzteren erhitzt werden, ohne dass eine Schwefelverbindung sich bildete. Man kennt jetzt drei Verbindungen des Schwefels mit Vanadin.

Vanadindisulfid, V_2S_2, entsteht durch starkes Glühen von Vanadintrioxyd im Schwefelwasserstoffstrom, wobei sich zunächst Trisulfid bildet. Aus letzterem wird es auch durch Glühen im Wasserstoffstrome erhalten [KAY (42)]. Es bildet ein schwarzes Pulver oder eine schwarze, bronzeglänzende Masse vom Vol.-Gew. 4·2 bis 4·4. Es absorbirt Sauerstoff und geht beim Erhitzen an der Luft in Vanadinpentoxyd über. Es ist sowohl in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure als auch in Alkalien unlöslich, in heisser concentrirter Schwefelsäure löslich. Salpetersäure oxydirt es zu schwefelsaurem Vanadintetroxyd.

Die Divanadylsalze werden von Schwefelwasserstoff nicht zersetzt, von Alkalisulfhydraten in lösliche Sulfosalze (Oxysulfosalze?) umgewandelt. Aus diesen purpurrothen Lösungen fällen Säuren einen braunen, bald schwarz werdenden Niederschlag von Vanadiumoxysulfid, $V_2O_2S_2$ (?). Derselbe löst sich mit Purpurfarbe in Alkalihydraten und Alkalisulfhydraten. Alkalicarbonate lösen ihn bei Siedehitze; die Farbe der Lösung ist braungelb. Schwefelsäure und Salzsäure zersetzen den Körper nicht.

Vanadintrisulfid, V_2S_3, wurde von BERZELIUS durch Glühen von Vanadintrioxyd im Schwefelwasserstoffstrome dargestellt. Statt des Trioxyds kann man auch das Pentoxyd oder ein Vanadinchlorid anwenden. Leicht entsteht das Sulfid durch Glühen von Vanadinpentoxyd in Schwefelkohlenstoffdampf. Es bildet glänzende, schwarze Blättchen vom Vol.-Gew. 3·7 oder ein grauschwarzes Pulver vom Vol.-Gew. 4. Beim Erhitzen an der Luft wird es bis zu Pentoxyd

oxydirt. Es ist in concentrirter Schwefelsäure oder Salpetersäure löslich, etwas löslich in Natronhydrat und Ammoniak, leicht in Schwefelammonium mit aurinrother, in Ammoniumsulfhydrat mit purpurrother Farbe [Kay (42)].

Der von Berzelius für Vanadintrisulfid gehaltene Körper (wahrscheinlich Vanadinoxysulfid, $V_2O_2S_3$) entsteht durch Lösen von Vanadinpentoxyd in einem Alkalisulfid oder Behandeln einer neutralen Lösung von Alkalivanadat mit Schwefelwasserstoff und Fällen mit Salzsäure. Der Niederschlag ist braun, heller als der des vorhergehenden Oxysulfids; nach dem Trocknen ist derselbe schwarz, giebt aber ein braunes Pulver. Lösungsmitteln gegenüber verhält er sich wie das erwähnte Oxysulfid.

Vanadinpentasulfid, V_2S_5, entsteht nach Kay durch Erhitzen des Trisulfids mit Schwefel bei Luftabschluss auf 400° und bildet ein schwarzes Pulver vom Vol.-Gew. 3. Beim Erhitzen geht der Körper in Trioxyd über. Derselbe ist in gelbem Schwefelammonium mit rothbrauner, in farblosem Ammoniumsulfhydrat mit purpurrother, in Kaliumsulfhydrat mit weinrother Farbe löslich.

Das Berzelius'sche Vanadindisulfid, ($V_2O_2S_2$?), giebt mit Schwefelalkalien Sulfosalze, die sich in Wasser mit prachtvoller Purpurfarbe lösen. Man bereitet die Lösung am besten, wenn man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Alkalihypovanadat leitet.

Die Sulfosalze des Vanadintrisulfids von Berzelius ($V_2O_2S_3$?) mit alkalischer Basis sind sehr löslich in Wasser, die mit erdalkalischer Basis wenig löslich, die übrigen unlöslich. Im feuchten Zustande sind sie schwarzbraun. Die Lösung in Wasser ist braun; aus derselben wird durch Alkohol ein dunkelrother, amorpher Niederschlag gefällt.

Ammoniumorthosulfovanadat, $(NH_4)_3VS_4$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in eine kalt gehaltene Lösung von Ammoniummetavanadat in Ammoniakwasser vom Vol.-Gew. 0·898. Der anfangs gebildete braune Niederschlag löst sich wieder zu einer dunkelvioletten Flüssigkeit, aus der sich allmählich dunkelviolette, dem Kaliumpermanganat ähnliche Krystalle vom Vol.-Gew. 1·6202 abscheiden.

Ammoniumpyroxysulfovanadat, $(NH_4)_4V_2S_6O$, entsteht nach obigem Verfahren, wenn das Vol.-Gew. des Ammoniakwassers höher als 0·898 ist. Es bildet dunkelgrüne, gestreifte Krystalle vom Vol.-Gew. 1·7155.

Kaliumpyroxysulfovanadat, $K_4V_2S_6O + 3H_2O$, wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Kaliumvanadat in Kalilauge vom Vol.-Gew. 1·472 unter Luftabschluss und Eiskühlung gebildet. Das Salz hat die Farbe des Kaliumpermanganats. Vol.-Gew. 2·1443. Bei 150° entweicht das Krystallwasser.

Das Salz $K_8V_4S_{12}O_2 + 3H_2O$ scheidet sich in grossen Krystallen vom Vol.-Gew. 2·1195 aus der Mutterlauge des vorigen Salzes aus, wenn dieselbe im Vacuum verdunstet wird.

Natriumorthoxysulfovanadat, $Na_3VS_3O + 5H_2O$, entsteht, wenn man Schwefelwasserstoff durch die eiskalte Lösung von Natriumpyrovanadat in mit Schwefelwasserstoff gesättigter Natronlauge leitet, in Form kleiner Krystalle, die bei gewöhnlicher Temperatur zu einer rothen, öligen Flüssigkeit schmelzen.

Das Salz $Na_3VSO_3 + 10H_2O$ entsteht auf Zusatz von Natriumsulfhydrat und Alkohol zu einer Lösung von Natriumpyrovanadat. Es bildet ein rothes Oel, welches krystallinisch erstarrt.

Verbindungen mit Stickstoff.

Vanadinnitrid, VN. BERZELIUS glaubte durch Erhitzen von Vanadylchlorid in Ammoniakgas metallisches Vanadin erhalten zu haben. Hierbei entstehen indess Stickstoffverbindungen des Metalls.

Zur Darstellung des Nitrids VN leitet man trocknes Ammoniakgas über Vanadyltrichlorid, bis beim Erwärmen keine Salmiakdämpfe mehr entwickelt werden. Das so erhaltene schwarze Pulver ist Vanadindinitrid, VN_2, es wird in ein Platinschiffchen gebracht und im Porcellanrohre, durch welches Ammoniakgas geleitet wird, längere Zeit zum Glühen erhitzt. Das so erhaltene braungraue Pulver ist an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich; beim Erhitzen oxydirt es sich langsam bis zu Vanadinpentoxyd. Mit Natronkalk erhitzt, entwickelt es Ammoniak.

Um dieses Nitrid, welches zur Herstellung des Vanadinmetalls und der sauerstofffreien Vanadinverbindungen diente, bequemer und in grösseren Mengen zu erhalten, benutzte ROSCOE den schwarzen Rückstand, den man durch Glühen von Ammoniummetavanadat bei Ausschluss der Luft erhält. Dieser Körper liefert durch längeres Erhitzen im Ammoniakgas reines Nitrid.

Man erhält den Körper ferner noch durch Erhitzen von Vanadintrioxyd in trocknem Ammoniakgas, sowie durch Erhitzen von Vanadinmetall im Stickstoffgasstrome.

Vanadindinitrid, VN_2, entsteht, wie vorhin angegeben, durch Einwirkung von Ammoniak auf Vanadyltrichlorid. Das schwarze Pulver wird mit Ammoniakwasser gewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet. An der Luft oxydirt sich das Dinitrid unter Entwickelung von Ammoniak. Der Körper wurde zuerst von UHRLAUB (43) dargestellt; seine richtige Formel erhielt er durch ROSCOE.

Verbindungen mit den Halogenen.

Die Vanadinchloride sind zuerst von ROSCOE dargestellt worden. Die vor seiner Untersuchung als solche bezeichneten Körper waren Verbindungen des Radicals Vanadyl VO mit Chlor.

Vanadindichlorid, VCl_2, entsteht, wenn Wasserstoffgas, das mit den Dämpfen von Vanadintetrachlorid beladen ist, durch eine auf dunkle Rothgluth erhitzte Röhre geleitet wird. Wenn das Tetrachlorid nicht in zu grosser Menge vorhanden ist, so setzt sich das Dichlorid in reinem Zustande in Form glänzender Krystallschuppen an den kälteren Theil der Röhre ab. Ist dagegen nicht genügend Wasserstoff vorhanden, so entsteht auch Trichlorid, und das Sublimat bildet eine dichte, dem Glase stark anhaftende Masse. Wenn die Temperatur auf helle Rothgluth steigt, so wird das Dichlorid zersetzt; es bildet sich ein schwarzes, glänzendes Pulver, welches ein Gemenge von niedrigeren Chloriden und Metall darstellt; dabei wird das Glas undurchsichtig, in Folge der Bildung von Silicium-Vanadin.

Das Vanadindichlorid bildet glänzende, apfelgrüne, hexagonale Krystallblätter vom Vol.-Gew. 3·23 bei 18°. Dieselben können im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrome erhitzt werden, ohne dass sie sich verflüchtigen. Beim Erhitzen in Ammoniakgas geht das Dichlorid in Vanadinnitrid über. An der Luft ist der Körper zerfliesslich, er absorbirt sein Gewicht an Wasser und bildet damit eine braune Flüssigkeit. In Wasser geworfen, löst er sich indessen nur langsam, indem die Krystallschuppen längere Zeit an der Oberfläche schwimmen. Die Lösung ist violet, wie die, welche man durch Reduction der schwefelsauren

Lösung von Vanadinsäure mittelst Zinks oder Natriumamalgans erhält. Wie die Titrirung mit Kaliumpermanganat beweist, bildet sich eine Vanadylverbindung.

In Alkohol löst sich das Vanadinchlorid zu einem blauen, in Aether zu einer grünlichgelben Flüssigkeit.

Vanadintrichlorid, VCl_3 oder V_2Cl_6, bildet sich allmählich aus dem Tetrachlorid bei gewöhnlichei Temperatur, rascher, wenn man dieses auf eine seinem Siedepunkt nahe liegende Temperatur erhitzt. Beim Erhitzen des Tetrachlorids im Wasserstoffstrome entsteht es neben Vanadindichlorid.

Das Trichlorid krystallisirt in schönen, pfirsichblüthfarbenen, durchsichtigen Tafeln, welche dem Chromchlorid ähnlich aussehen. Sein Vol.-Gew. ist 3 bei 18°. Beim Erhitzen in Wasserstoffgas verflüchtigt es sich nicht, geht aber in Vanadindichlorid über. An der Luft erhitzt, giebt es Dämpfe von Vanadylchlorid, $VOCl_3$, und hinterlässt einen Rückstand von Vanadinpentoxyd. Es zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und verwandelt sich in eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche auf Zusatz von etwas Salzsäure grün wird. Die Lösung enthält alsdann ein Salz des Vanadintrioxyds. An der Luft wird die Lösung in Folge Sauerstoffaufnahme blau.

Auf Wasser geworfen, schwimmt es einige Zeit uud löst sich dann mit brauner Farbe auf. Die durch Salzsäure grün gewordene Lösung hat die Zusammensetzung derjenigen, welche durch Reduction der Lösung von Vanadinsäure in Schwefelsäure mittelst Magnesiums entsteht.

Vanadintetrachlorid, VCl_4 oder V_2Cl_8. ROSCOE erhielt diesen Körper zuerst, als er trocknes Chlorgas über glühendes Vanadinnitrid leitete. Da dieses immer etwas Oxyd enthält, so enthalten die zuerst überdestillirenden Antheile Vanadinoxychloride. Die dann aufgefangene rothbraune Flüssigkeit wird mit Chlor gesättigt und im Kohlensäurestrome destillirt. Ein Theil geht bei 148° über, der grössere Theil, welcher das reine Produkt darstellt, bei 154°. Als Rückstand bleibt eine verhältnissmässig grosse Menge pfirsichblüthrothes Trichlorid.

Wenn man nach der Methode von BERZELIUS Vanadylchlorid bereitet durch Ueberleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Vanadintrioxyd und Kohle, so destillirt eine röthliche Flüssigkeit ab, deren Farbe nur durch Destillation über metallischem Natrium verschwindet. SCHAFARIK schrieb diese Färbung der Anwesenheit von Vanadinsäure zu, ROSCOE zeigte aber, dass Vanadintetrachlorid, welches durch Natrium zersetzbar ist, die Ursache ist. Diese Beobachtung führte ihn zu einer leichteren Darstellungsweise des Tetrachlorids, die darin besteht, dass ein Gemisch von Vanadylchloriddämpfen mit überschüssigem Chlor über glühende Zuckerkohle geleitet wird. Das Produkt, vom Siedepunkt 192°, enthält noch Spuren von Sauerstoff. Um diesen gänzlich zu beseitigen, muss man das Verfahren 4 bis 5 Mal wiederholen.

Das Vanadintetrachlorid bildet eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, deren Vol.-Gew. zu 1·8584 bei 0°, zu 1·8363 bei 8°, zu 1·8159 bei 32° gefunden wurde. Bei — 18° tritt noch keine Erstarrung ein. Der Siedepunkt liegt unter normalem Druck bei 154°.

Die Flüssigkeit stösst an feuchter Luft Dämpfe aus. Sie zersetzt sich nicht nur bei ihrem Siedepunkt, sondern bei jeder Temperatur, indem sich Chlor entwickelt und Trichlorid entsteht. Auch in zugeschmolzenen Röhren eingeschlossen, erleidet sie diese Zersetzung im Sonnenlichte. Mit Wasser giebt das Tetrachlorid eine blaue Lösung, gleich derjenigen, welche man erhält, wenn

die Lösung von Vanadinpentoxyd in Schwefelsäure mit Oxalsäure, schwefliger Säure oder Schwefelwasserstoff reducirt wird. Es entsteht, wie die Titration mit Permanganat zeigt, eine Lösung von Vanandindioxyd in Salzsäure.

Wenn man die Dämpfe des Tetrachlorids in Wasser sich condensiren lässt, so erhält man eine Lösung von anderer Zusammensetzung; es wird Chlor frei, und die Flüssigkeit entfärbt Lackmus und treibt Jod aus Jodkalium.

Chlor wird bei keiner Temperatur von dem Tetrachlorid aufgenommen. Beim Erhitzen mit Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 180° wird es fest. In höherer Temperatur zerfällt es in Chlor und Trichlorid. Trotzdem hat ROSCOE die Dampfdichte nach der Methode von DUMAS bestimmt, indem er einen Ballon anwendete, der durch ein Rohr mit einer ausserhalb des Oelbades befindlichen, das Tetrachlorid enthaltenden Kugel verbunden war. Durch vorsichtiges Erhitzen der letzteren wurden die Dämpfe in den Ballon getrieben, der dann abgeschmolzen wurde. Bei einer Temperatur von 200° wurde die Dampfdichte zu 6·78 gefunden, während die Theorie für VCl_4 6·675 verlangt.

Vanadinoxychloride, Vanadylchloride. Auch die Natur dieser Verbindungen ist erst durch ROSCOE aufgeklärt worden. Vorher wurden sie theils als Chlorverbindungen des Vanadins angesehen, theils als Vanadin selbst.

Divanadylchlorid, V_2O_2Cl. Dieser Körper wurde zuerst von SCHAFARIK dargestellt, der ihn für metallisches Vanadin hielt. Die Verbindung entsteht immer zusammen mit Vanadylmonochlorid und Vanadyldichlorid, wenn man ein Gemisch von Wasserstoff und Vanadyltrichloriddampf durch eine rothglühende Röhre leitet. Das Chlorid setzt sich als stark anhaftende Schicht an dem hinteren Theile der Glasröhre ab. Es bildet einen metallisch glänzenden, gelben, dem Musivgold ähnlichen Körper, der in Wasser unlöslich ist und beim Erhitzen an der Luft in Vanadinpentoxyd übergeht. Von Salpetersäure wird es leicht gelöst.

Vanadylmonochlorid, VOCl, entsteht wie der vorige Körper durch Einwirkung von Wasserstoff auf Vanadyltrichloriddampf und scheidet sich im vorderen Theile der Glasröhre ab. Es bildet einen braunen, sehr leichten Körper, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Salpetersäure.

Vanadyldichlorid, $VOCl_2$. Dieser Körper wurde von ROSCOE dargestellt durch mehrtägiges Erhitzen von Vanadyltrichlorid mit Zinkstücken in einer widerstandsfähigen Röhre auf eine Temperatur, die beträchtlich über dem Siedepunkt des Quecksilbers liegt. Im unteren Theil der Röhre bleibt ein schwarzer Rückstand von Dioxyd, VO_2, während der obere Theil schöne dunkelgrüne Krystalle des Vanadyldichlorids enthält. Durch Erhitzen derselben auf 130° im Kohlensäurestrome wird anhaftendes Vanadyltrichlorid entfernt. Das Vanadyldichlorid ist zerfliesslich und wird von Wasser zersetzt. Von verdünnter Salpetersäure wird es leicht angegriffen. Sein Vol.-Gew. ist 2·88 bei 13°.

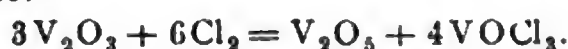
Vanadyltrichlorid, $VOCl_3$. Dieser Körper wurde vor ROSCOE's Untersuchung als Vanadintrichlorid angesehen. ROSCOE bewies seinen Gehalt an Sauerstoff durch verschiedene Versuche. Er leitete die Dämpfe des Chlorids durch eine Röhre, die zur Hälfte mit reiner Kohle, zur anderen Hälfte mit sauerstofffreiem Kupfer gefüllt war. Das ausströmende Gas bewirkte in Barytwasser die Fällung von Bariumcarbonat. Beim Erhitzen des Chlorids mit Magnesium erhielt er ausser Chlormagnesium auch Magnesia. Mit Natrium wurde Natron gebildet. Beim Hindurchleiten eines Gemenges von Wasserstoff und dem Dampf des Chlorids durch eine glühende Röhre wird Chlorwasserstoff und Vanadintrioxyd gebildet.

Berzelius hat zur Darstellung dieses Chlorids über ein glühendes Gemisch von Vanadintrioxyd, V_2O_3, und Kohle Chlorgas geleitet. Dabei destillirt das Vanadylchlorid als gelbe Flüssigkeit über. Die gelbe Farbe rührt von gelöstem Chlor her und verschwindet, wenn man trockne Luft durch die Flüssigkeit leitet. Die hierbei sich verflüchtigende geringe Menge Vanadylchlorid wird in schwach ammoniakalischem Wasser aufgefangen.

Schafarik benutzte ein inniges Gemisch von Vanadinpentoxyd, V_2O_5, und Russ, über welches er bei starker Hitze erst Wasserstoff, dann Kohlensäure, schliesslich Chlor leitete. In einer vorgelegten, abgekühlten U-Röhre sammelte sich eine dunkelrothe Flüssigkeit, die nach Schafarik Vanadinsäure, nach Roscoe aber Vanadintetrachlorid enthält. Durch Destillation der Flüssigkeit über Quecksilber erhält man reines Vanadyltrichlorid.

Nach dem Verfahren Roscoe's wird ein Gemisch von Zuckerkohle und Vanadinpentoxyd zunächst im Wasserstoffstrome erhitzt. Das erhaltene Gemisch von Vanadintrioxyd und Kohle wird in einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glase im Chlorstrome erhitzt. Das rothe Destillat wird zunächst im Kohlensäurestrome destillirt, dann wiederum über Natrium in einer Kohlensäureatmosphäre. Die übergehende Flüssigkeit ist bernsteinfarben, bei höherer Temperatur citronengelb. Sie siedet bei 126° und destillirt bei 130° über.

Ein ganz reines Produkt erhielt Roscoe durch Erhitzen von reinem Vanadintrioxyd im Chlorstrome:



$$3V_2O_3 + 6Cl_2 = V_2O_5 + 4VOCl_3.$$

Das Produkt wurde noch im Kohlensäurestrome destillirt, um Chlorwasserstoff und Chlor zu entfernen, sodann ein Mal über Natrium und erwies sich dann als chemisch rein. Das Vol.-Gew. desselben ist 1·881 bei 14·5°; 1·836 bei 17·5°; 1·828 bei 24°. Es ist bei —15° noch flüssig. Die Dampfdichte wurde zu 6·108 bestimmt (Theorie für $VOCl_3$ = 6.003). Thorpe hat indessen 8·064 gefunden.

Ganz reines Vanadylchlorid ist nur wenig gefärbt. Es entlässt grünliche, dem Chlorgas ähnliche Dämpfe. An feuchter Luft entstehen rothe Dämpfe, und es bildet sich Vanadinsäure, während die nicht verdampfte Flüssigkeit dick und roth wird und sich mit einer Schicht Vanadinpentoxyd bedeckt. Beim Mischen derselben mit wenig Wasser entsteht eine blutrothe Flüssigkeit in Folge der Bildung von Vanadinsäure. Beim Erhitzen wird die Flüssigkeit blau. Mit absolutem Alkohol entsteht eine durchsichtige rothe Lösung, welche rasch grün, dann blau wird. Beim Mischen mit Aether entsteht unter schwacher Wärmeentwicklung eine dunkelbraune Flüssigkeit, nach Bedson die Doppelverbindung $VOCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$.

Divanadyltetrachlorid, $V_2O_2Cl_4 + 5H_2O$, Chlorid der Hypovanadinsaure (pag. 495), nach Berzelius salzsaures Vanadindioxyd, $2VO_2 \cdot 4HCl + 3H_2O$. Das in wasserfreiem Zustande nicht bekannte Chlorid entsteht nach Berzelius durch Erhitzen von Vanadinpentoxyd in concentrirter Salzsäure, wobei sich Chlor entwickelt. Um das gesammte Vanadinpentoxyd zu Tetroxyd zu reduciren, kann man dem nicht völlig gelösten Gemisch von Vanadinpentoxyd und concentrirter Salzsäure in der Wärme Vanadintrioxyd zusetzen, oder Alkohol, oder dasselbe mit Schwefelwasserstoff behandeln, wobei sich Schwefel abscheidet (Crow, Guyard). Die blaue Lösung giebt beim Eindampfen eine braune, zerfliessliche Masse. Dieselbe ist in Alkohol mit brauner Farbe löslich; die Lösung wird auf Zusatz von wenig Wasser blau. Beim Erhitzen des Chlorids im Kohlensäurestrome entsteht unter Entweichen von Wasser und Salzsäure Vanadintetroxyd

(CROW). Beim Eindampfen der Lösung des Divanadyltetrachlorids bildet sich noch ein in Wasser unlöslicher Rückstand, der sich leicht in Salzsäure löst.

Vanadintrioxychlorid, $V_2O_3Cl_2 + 4H_2O$, entsteht nach DITTE durch Behandeln des rothen, löslichen Vanadinpentoxyds mit überschüssiger Salzsäure und Verdampfen der Lösung im Vacuum als dunkelgrüne, zerfliessliche Masse.

Vanadintribromid, VBr_3 oder Vanadinhexabromid, V_2Br_6. Beim Ueberleiten von Bromdampf über erhitztes Vanadinnitrid bilden sich dicke Dämpfe, die sich am kälteren Theile des Apparates zu einer amorphen, schwarzgrauen Masse verdichten. Dies Tribromid verliert an trockner Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur Brom und geht bei gelindem Erwärmen an der Luft in Trioxyd über. An feuchter Luft zerfliesst es zu einer braunen Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Salzsäure die grüne Farbe der Trioxydsalze annimmt. Beim Eintragen des Körpers in Wasser wird kein Brom frei.

Eine höher gebromte Vanadinverbindung konnte ROSCOE nicht erhalten. Dagegen konnten zwei Vanadylbromide dargestellt werden.

Vanadyldibromid, $VOBr_2$, entsteht durch Erhitzen des Vanadyltribromids. Die Bildnng erfolgt plötzlich bei einer Temperatur über 180°, langsam bei niedrigeren Temperaturen.

Das Vanadyldibromid ist ein fester, braungelber, ockerähnlicher Körper, welcher an der Luft zerfliesslich ist. Mit Wasser giebt er eine blaue Lösung von Dioxydsalz. An der Luft erhitzt, verliert er alles Brom und wird zu Vanadinpentoxyd.

Vanadyltribromid, $VOBr_3$. Wenn reiner, trockner Bromdampf über glühendes Vanadintrioxyd streicht, so bilden sich dicke, gelblichweisse Dämpfe, die sich mit überschüssigem Brom zu einer dunkelrothen Flüssigkeit verdichten. Man kann dieselbe nur unter vermindertem Druck destilliren. Wenn man bei 100 Millim. Druck trockne Luft durch die Flüssigkeit leitet, so wird das überschüssige Brom bei 45° fortgeführt. Die zurückbleibende rothe Flüssigkeit siedet bei 100 Millim. Barometerhöhe bei 130 bis 136°. Ihr Vol.-Gew. ist bei 0°: 2·9673; bei 14·5°: 2·9325. Die Verbindung zersetzt sich auch bei niedrigen Wärmegraden in Brom und Vanadyldibromid, wird auch durch Wasserstoff leicht zersetzt. An der Luft entwickelt dieselbe dicke Dämpfe und giebt mit Wasser eine gelbe Lösung eines Vanȧdinpentoxydsalzes.

Anders zusammengesetzte Vanadinoxybromide werden von SCHAFARIK beschrieben. Derselbe erhielt durch Erhitzen eines Gemenges von Vanadinpentoxyd mit Russ im Wasserstoffstrome, dann in Kohlensäure, dann in Bromdampf einen Körper als dunkelbraunes Sublimat, welcher sehr zerfliesslich ist und die Zusammensetzung $V_2O_3Br_4$ zu haben scheint.

Ein anderes Bromid erhielt SCHAFARIK durch Einwirkung von Brom auf das mittelst Natriums aus Vanadinpentoxyd gebildete Reductionsprodukt. Der Körper bildet schöne, lange, grünbraune Nadeln mit blauem, metallischem Schimmer.

Divanadylbromid. Vanadintetroxyd löst sich in Bromwasserstoffsäure. Die blaue Lösung wird an der Luft grün. Beim Eindampfen der Lösung erhält man eine braune, in Wasser lösliche Masse. Alkohol fällt aus der Lösung einen gelatinösen Niederschlag. Nach GUYARD entsteht dieser Körper direkt, wenn man Vanadinpentoxyd mit Bromwasser und Alkohol behandelt. Der Körper zersetzt sich leicht unter Wärmeentwicklung.

Jodverbindungen des Vanadins hat weder ROSCOE noch GUYARD erhalten können. Nach BERZELIUS giebt Jodwasserstoffsäure mit Vanadintetroxyd eine

blaue Lösung, welche an der Luft grün wird. Beim Verdampfen desselben erhält man eine braune Masse, aus welcher Schwefelsäure Jod austreibt.

Divanadyltetrajodid, $V_2O_2J_4 + 9H_2O$, entsteht nach DITTE durch Einwirkung überschüssiger Jodwasserstoffsäure auf eine warme Lösung des rothen Vanadinpentoxyds. Aus der Lösung wird freies Jod durch Schütteln derselben mit Silberpulver entfernt. Beim Eindampfen derselben im Vacuum resultirt eine schwarze, zerfliessliche Masse.

Vanadinsesquifluorid, $V_2Fl_6 + 6H_2O$. Aus der dunkelgrünen Lösung von Vanadintrioxyd, V_2O_3, in Fluorwasserstoffsäure hat PETERSEN (44) aus Rhomboëdern bestehende Krystallkrusten erhalten, welche aus verdünnter Flusssäure umkrystallisirt werden können. Das Salz löst sich leicht in allen Säuren, es ist in Alkohol unlöslich. Bei 100° verliert es ein Mol. Wasser, bei 130° das übrige Krystallwasser unter Aufnahme von Sauerstoff. Beim Glühen geht das Salz in Vanadinpentoxyd über. Die Lösung reducirt Silbersalz zu Metall, Quecksilber- und Kupferoxydsalze zu Oxydulsalzen. Alkalien und Alkalicarbonate fällen aus der Lösung Vanadintrioxydhydrat. PETERSEN hat zahlreiche Doppelsalze des Fluorids dargestellt.

Kalium-Vanadinfluorid, $V_2F_6 \cdot 4KF + 2H_2O$, entsteht durch Fällen der fluorwasserstoffsauren Lösung des Sesquifluorids mit concentrirter Fluorkaliumlösung als grünes Krystallpulver, welches in Wasser wenig löslich, in verdünnten Säuren leicht löslich ist. Bei 170° giebt das Salz Wasser ab und nimmt Sauerstoff auf, indem es bräunlich grau wird.

Ammonium-Vanadinfluorid, $V_2F_6 \cdot 6NH_4F$, entsteht durch Fällen einer Lösung von Vanadinhexafluorid mit concentrirter Fluorammoniumlösung. Die grünen, oktaëdrischen Krystalle sind in Wasser und in verdünnter Säure leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Beim Eindampfen der Lösung entweicht Ammoniak, und bei 170° findet Sauerstoffaufnahme statt. Beim Glühen entweichen gelbgrüne, saure, vanadinhaltige Dämpfe.

Ein zweites Ammoniumdoppelfluorid, $V_2F_6 \cdot 4NH_4F + 2H_2O$, entsteht durch Mischen der Lösung des vorhergehenden Salzes oder der des Sesquifluorids mit Fluorammonium und Eindampfen der Lösung. Das Salz bildet grosse, smaragdgrüne, oktaëdrische Krystalle, welche in Wasser löslich sind. Die Krystalle drehen die Ebene des polarisirten Lichtstrahls. Bei 100° entweicht ohne Aufnahme von Sauerstoff das Wasser, indem das Salz grau wird.

Ferner ist noch ein drittes Salz, $V_2F_6 \cdot 2NH_4F + H_2O$, isolirt worden, welches bei der angegebenen Darstellung sich in blättrigen Krystallaggregaten von dunkelgrüner Farbe ausscheidet.

Natrium-Vanadinsesquifluorid, $V_2F_6 \cdot 5NaF + H_2O$, fällt auf Zusatz von überschüssigem Vanadinsesquifluorid zu Fluornatriumlösung. Das grüne Krystallpulver verliert bei 100° Wasser, gleicht sonst dem Kaliumdoppelsalz.

Kobalt-Vanadinsesquifluorid, $V_2F_6 \cdot 2CoF_2 + 14H_2O$, wird aus dem Lösungsgemisch von Vanadinsesquifluorid und einer Lösung von Kobaltcarbonat in Fluorwasserstoffsäure durch Eindampfen der Lösung erhalten. Aus Flusssäure umkrystallisirt, bildet das Salz grosse, monokline Krystalle, die in feuchtem Zustande dunkelgrün, nach dem Trocknen bräunlich sind. Bei 170° geht das Krystallwasser fort.

Nickel-Vanadinsesquifluorid, $V_2F_6 \cdot 2NiF_2 + 14H_2O$, wird wie das vorige Salz dargestellt und bildet graugrüne Prismen, die bei 200° alles Wasser verlieren.

Vanadinoxydifluorid, $VOFl_2$, oder Divanadyltetrafluorid, $V_2O_2Fl_4$. Nach BERZELIUS giebt Vanadintetroxyd mit Flusssäure eine blaue Lösung, aus welcher man durch Eindampfen eine braune, in Wasser lösliche Masse erhält. Bei langsamem Eindampfen bis zur Syrupsconsistenz bilden sich grünliche Krystalle, die in absolutem Alkohol löslich sind. Die dunkle Farbe der Lösung wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff wieder blau. Dies Salz bildet mit den Alkalifluoriden schön blaue Doppelsalze, welche in Wasser löslich, in Alkohol unlöslich sind.

GUYARD hat den Körper durch Erhitzen von Vanadinpentoxyd, Fluorwasserstoffsäure und Alkohol dargestellt. Die blaue Lösung giebt beim Eindampfen eine dunkelgrüne, amorphe Masse. Beim Erhitzen derselben entweicht Fluorwasserstoff und es bleibt ein wasserfreies Vanadiumfluorid, welches durch Einwirkung von Natrium metallisches Vanadin liefern soll.

Die blaue Lösung des reinen Vanadintetroxyds in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure giebt nach PETERSEN (46) beim Eindampfen einen blauen Syrup, der, mit Wasser verdünnt, wieder eine blaue Lösung giebt, aus der beim Verdunsten über Schwefelsäure, nachdem sie syrupdick geworden ist, blaue, mikroskopische Krystalle sich ausscheiden. Sie lassen sich von der dicken Mutterlauge nicht gut trennen.

Ammonium-Vanadinoxydifluorid, $VOFl_2 \cdot 3NH_4Fl$, fällt als blaues krystallinisches Salz aus, wenn die Lösung des Dioxyds in Fluorwasserstoffsäure zu überschüssiger Fluorammoniumlösung gesetzt wird. Die oktaëdrischen Krystalle sind in Wasser ziemlich, in Weingeist schwer löslich, ebenso in Lösungen der Fluoralkalimetalle. Bei 100° geht Ammoniak fort, in grösserer Hitze Fluorammonium, dann saure vanadinhaltige Dämpfe (PETERSEN).

Vanadinpentafluorid, VF_5, ist nur in stark fluorwasserstoffsaurer Lösung beständig. Die Lösung des Vanadinpentoxyds in Fluorwasserstoffsäure liefert beim Eindampfen und Trocknen an der Luft Vanadinoxytrifluorid [PETERSEN (49)]. Dagegen lassen sich mittelst dieser Lösung Doppelfluoride darstellen, welche aufzufassen sind als Doppelsalze von z. B. Fluorkalium oder Fluorwasserstofffluorkalium mit 1) Vanadinpentafluorid, VF_5; 2) Vanadyltrifluorid, VOF_3; 3) Vanadindioxyfluorid, VO_2F; ferner 4) Vanadinpentafluorid-Vanadyltrifluorid, $VF_5 \cdot VOF_3$; 5) Vanadylfluorid-Dioxyfluorid; endlich sind 6) Verbindungen des Pentoxyds mit Fluorkalium von DITTE dargestellt worden (s. unten).

Kalium-Vanadindioxyfluorid, $VO_2F \cdot 2KF$. Auf Zusatz von Aetzkali zu der Lösung des Vanadinpentoxyds in Flusssäure, so dass die Reaction noch sauer bleibt, scheiden sich zunächst schwer lösliche Salze aus. Die filtrirte Lösung setzt an der Luft gelbe Krystalle des Doppelfluorids ab. Dasselbe Salz entsteht, wenn man die fluorwasserstoffsaure Lösung des Pentoxyds bis fast zur Trockne abdampft, die Masse wieder in Wasser löst und die Lösung in eine heisse Lösung von Fluorkalium filtrirt. Oder man löst Vanadinsäurehydrat in Fluorkaliumlösung, welche etwas Fluorwasserstoff enthält, und dampft ein. Das Doppelfluorid bildet strohgelbe bis goldgelbe, glänzende, sechsseitige Prismen, die in Wasser mit gelber Farbe löslich sind. Die Krystalle sind bei 100° unveränderlich; bei starkem Glühen entsteht unter Entwicklung saurer Dämpfe Kaliumvanadat.

Das Doppelfluorid, $2VO_2F \cdot 3KF$, wird durch Umkrystallisiren des vorigen Salzes aus Wasser in Form gelber, strahliger Krystallaggregate erhalten.

Ammonium-Vanadindioxyfluorid, $VO_2F \cdot 3NH_4F$. Die nicht völlig mit Ammoniak gesättigte fluorwasserstoffsaure Vanadinpentoxydlösung oder die Lösung von Vanadinsäurehydrat und Fluorammonium wird eingedampft. Nach PICCINI und GIORGIS (45) entsteht das Salz durch freiwillige Oxydation der Lösung des Salzes, $VOF_2 \cdot 3NH_4F$, ferner durch Zusatz von Fluorammonium zur Lösung des Salzes, $2VO_2F \cdot 3NH_4F$. Das Salz bildet oktaëderähnliche Krystallcombinationen.

Das Salz, $2VO_2F \cdot 3NH_4F$, entsteht ferner nach PICCINI und GEORGIS durch Zusatz von Fluorammonium zur Lösung von Vanadinpentoxyd in Fluorwasserstoffsäure im Verhältniss von 1 V zu $1\frac{1}{2}NH_4$, bildet gelblich-weisse, perlmutterglänzende Blätter. Dies Salz ist vielleicht identisch mit dem von PETERSEN als $4VO_2F \cdot 7NH_4F \cdot HF$ beschriebenen.

Wenn man das oktaëdrische Doppelfluorid, $VO_2F \cdot 3NH_4F$, in Fluorwasserstoffsäure löst, so krystallisiren spitze Prismen aus, die zum Theil $2VO_2F \cdot 3NH_4F + H_2O$ zusammengesetzt sind.

Ammonium-Vanadindioxyfluorid-Fluorwasserstoff, $4VO_2F \cdot 7NH_4F \cdot HF$, entsteht durch Lösen der vorhergehenden Verbindung in Wasser und Eindampfen der Lösung. Das weisse, perlmutterglänzende Salz ist in Wasser löslich.

Nach PICCINI und GIORGIS (47) entsteht dies Salz durch Reduction einer fluorwasserstoffsauren Lösung von metavanadinsaurem Ammoniak durch schweflige Säure, Neutralisiren mit Ammoniak, und Versetzen mit Fluorammonium.

Ein zweites Doppelfluorid, $VOF_2 \cdot 2NH_4F + H_2O$, entsteht nach BAKER (48) durch Versetzen einer fluorwasserstoffsauren Vanadintetroxydlösung mit Fluorwasserstoff-Fluorammonium. PETERSEN hat das Salz durch Vermischen berechneter Mengen der Verbindung $VOF_2 \cdot 3NH_4F$ mit der fluorwasserstoffsauren Lösung des Dioxyds dargestellt. Das Salz bildet vierseitige blaue Prismen. Bei 97 bis 98° giebt das Salz alles Wasser ab, bei 100° auch etwas Ammoniak.

Ein drittes Doppelfluorid. $4VOF_2 \cdot 7NH_4F + 5H_2O$, erhielt PETERSEN bei dem Versuche, eine Verbindung des Vanadinoxydifluorids mit 1 Mol. Fluorammonium darzustellen, durch langsames Verdunsten der in entsprechendem Verhältnisse gemischten Lösungen des Dioxyds und des ersterwähten Doppelfluorids. Aus der syrupdicken Lösung scheiden sich dunkelblaue Krystalllamellen ab. Das Salz verliert bei 100° alles Wasser, aber kein Ammoniak. Wenn man die Componenten in den durch die Formel geforderten Verhältnissen mischt, so erhält man heterogene Mischungen des zweiten und dritten Doppelfluorids.

Kalium-Vanadinoxydifluorid, $3VOF_2 \cdot 7KF$, fällt als hellblaues, feinkrystallinisches Salz, wenn man die fluorwasserstoffsaure Lösung des Vanadindioxyds zu einer Lösung von überschüssigem Fluorkalium setzt. Das mit Flusssäure stark ausgewaschene Salz ist in Wasser und namentlich in Alkalimetallfluoridlösungen sehr schwer löslich; leicht löslich in verdünnten Säuren. Es ist bei 120° unveränderlich, in grösserer Hitze entweicht Fluorwasserstoff, indem der Körper schwarz wird. Beim Glühen bleibt ein grüner, in Wasser löslicher Rückstand.

Ein zweites Doppelfluorid, $VOF_2 \cdot 2KF$, bildet sich, wenn man Fluorkalium zu einem Ueberschuss der Lösung des freien Fluorids setzt. Es gleicht dem vorhergehenden.

Natrium-Vanadinoxydifluorid, $3VOF_2 \cdot 8NaF + 2H_2O$, wird wie das Kaliumsalz dargestellt und gleicht diesem. Es verliert bei 170° 3·28% Wasser von den vorhandenen 5·28%.

Vanadyltrifluorid-Fluorkalium, $VOF_3 \cdot 2KF$. Wenn die Lösung von Vanadinsäure in Flusssäure zu einer Fluorkaliumlösung gesetzt wird, so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag (Vanadinpentafluorid-Fluorkalium?). Derselbe wird beim Trocknen über Schwefelsäure verändert und wird rothbraun. Beim Trocknen an der Luft behält er Farbe und Krystallform, entwickelt aber Fluorwasserstoff und zeigt dann obige Zusammensetzung. Beim Glühen schmilzt es und hinterlässt Kaliumvanadat.

Vanadinpentafluorid-Oxytrifuorid-Fluorkalium, $VF_5 \cdot VOF_3 \cdot 4KF$, scheidet sich als weisser, krystallinischer Niederschlag aus der Mutterlauge des vorigen Salzes aus; leicht in Wasser und Flusssäure löslich.

Vanadylfluorid-Fluorwasserstofffluorkalium, $2VOF_3 \cdot HF \cdot 3KF$, krystallisirt aus der Lösung einer der beiden vorhergehenden Verbindungen in Fluorwasserstoffsäure in schönen, farblosen Prismen, geht durch Glühen in Kaliumvanadat über.

Vanadylfluorid-Dioxyfluorid-Fluorkalium. Verbindungen, welche VOF_3 und VO_2F enthalten, entstehen höchst wahrscheinlich bei der Einwirkung von Wasser auf das Salz, welches in Fluorkaliumlösung durch die fluorwasserstoffsaure Lösung des Pentoxyds ausgeschieden wird, sind aber leicht zersetzlich.

Vanadylfluorid-Fluorwasserstoff-Fluorammonium, $5VOF_3 \cdot 9NH_4F \cdot 3HF$, entsteht nach PETERSEN durch Zusatz von Fluorammonium in geringem Ueberschuss zu der Lösung des Pentoxyds in Flusssäure, oder durch Lösen von Ammonium-Vanadindioxyfluorid in einer geringen Menge Flussäure. Beim Erkalten der Lösungen krystallisirt das Salz in farblosen, grossen Prismen aus.

Die Doppelfluoride des Vanadins, welche BAKER (48) dargestellt hat, seien kurz aufgeführt.

$2VOF_3 \cdot V_2O_5 \cdot 12NH_4F$, hellgelbe Krystallpyramiden, entsteht durch Lösen Vanadinsäure in einer Lösung von Fluorwasserstoffammonium; vielleicht indentisch mit $VO_2F \cdot 3NH_4F$ (PETERSEN).

$2VOF_3 \cdot 2NH_4HF_2$, Nadeln, durch Umkrystallisiren der vorigen Verbindung; vielleicht identisch mit $5VOF_3 \cdot 9NH_4F \cdot 3HF$ (PETERSEN).

$2VOF_3 \cdot 3KHF_2$, feine Nadeln, durch Umkrystallisiren aus Fluorwasserstoffsäure des aus Vanadinsäure und Fluorwasserstoffkalium erhaltenen Salzes.

$2VOF_3 \cdot V_2O_5 \cdot 6KF + 2H_2O$, gelbliche Krystallaggregate, durch Lösen von Vanadinpentoxyd in Fluorwasserstoffkalium.

Ein Natriumfluoroxyvanadat, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $VO_2F \cdot VOF_3 \cdot 3NaF + H_2O$, entsteht nach PICCINI und GEORGIS durch Lösen von Vanadinpentoxyd und Soda im Verhältniss $V:Na = 2:3$ und Eindampfen der Lösung, bis dieselbe 10 Grm. V_2O_5 in 100 Cbcm. enthält. Nach Abscheidung einer geringen Menge eines krystallinischen Pulvers krystallisirt das Salz in breiten, an der Luft zersetzlichen Prismen aus.

Ferner sind die Salze, $VOF_2 \cdot ZnF_2 + 7H_2O$, blaue Prismen, $VF_3ZnF_2 + 7H_2O$, smaragdgrüne Krystalle, sowie $VOF_2 \cdot CdF_2 + 7H_2O$; $VP_3 \cdot CdF_2 + 7H_2O$; $VOF_2 \cdot CoF_2 + 7H_2O$; $VOF_2 \cdot NiF_2 + 7H_2O$ dargestellt worden.

Verbindungen des Vanadintetroxyds mit sauerstoffhaltigen Säuren.

Das Vanadintetroxyd löst sich langsam, das Hydrat desselben leicht in Säuren auf. Die hierbei entstehenden Salze bilden sich ferner durch die Einwirkung von Reductionsmitteln auf die Lösungen des Vanadinpentoxyds in

Säuren. Diese reducirende Wirkung wird von sehr vielen Stoffen ausgeübt, wie salpetrige, schweflige, phosphorige Säure, Schwefelwasserstoff (unter Schwefelabscheidung), Salzsäure (unter Chlorentwicklung), Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure, Zucker, Aethyl-, sowie Methylalkohol, basische Metallsalze und einige Metalle. Ferner entstehen Vanadintetroxydsalze beim Hindurchleiten von Luft durch saure Lösungen des Vanadindioxyds.

In wasserfreiem Zustande sind die Salze des Vanadintetroxyds braun oder grün; in hydratischem Zustande blau. Wasser löst sie zum grössten Theile mit blauer Farbe. Den dabei bisweilen zurückbleibenden unlöslichen Rückstand hält GERLAND (49a) für eine besondere Modifikation des Salzes. Die meisten Salze krystallisiren nicht. An der Luft nehmen sie eine grünliche Farbe an. Die löslichen Salze zeigen einen schwach süssen, zusammenziehenden Geschmack, wie Eisenoxydulsalze. In diesen Salzen kann man das vierwerthige Radikal Divanadyl, V_2O_2 oder $O=\overset{\|}{V}-\overset{\|}{V}=O$ annehmen. Die Salze sind demnach als Divanadylsalze zu bezeichnen.

Divanadylnitrat, $V_2O_2(NO_3)_4$. Dies Salz entsteht in blauer Lösung, wenn man Vanadinnitrid, Vanadintrioxyd oder Vanadintetroxyd in Salpetersäure auflöst. Wenn man Vanadintetroxydhydrat in Salpetersäure bis zu völliger Sättigung auflöst, so wird die Lösung bei allmählicher Verdunstung grün, und bei völliger Austrocknung zersetzt sich die Säure; es bleibt eine Verbindung von Vanadinsäure und Salpetersäure (BERZELIUS). GUYARD hat das Nitrat nur durch doppelte Zersetzung erhalten. Durch Fällen einer Lösung von Vanadintetroxydchlorid mit Silbernitrat, oder von Vanadintetroxydsulfat mit Bariumnitrat erhält man die Lösung des Salzes, aus welcher beim Eindampfen sich Vanadinsäure abscheiden soll.

Divanadylsulfat, $V_2O_2(SO_4)_2$, entsteht in

1. löslicher, wasserfreier Form nach BERZELIUS, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit Vanadintetroxydhydrat sättigt und die Lösung bei gelinder Wärme oder im Vacuum verdunstet. Durch freiwillige Verdunstung wird das Salz grün, und es scheidet sich ein grüner Niederschlag von vanadinsaurem Vanadintetroxyd aus, während die Lösung blau bleibt.

Nach GERLAND (49a) entsteht dieser Körper durch Erhitzen des unlöslichen Sulfats mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 130° und Verdunsten der erhaltenen blauen Lösung über Schwefelsäure.

CROW (50) verdampft die Lösung des hydratischen Sulfats mit $7H_2O$ zur Trockne.

GUYARD (51) hat die Verbindung dargestellt durch Behandlung von Vanadinpentoxyd mit einem Gemisch von Schwefelsäure, Alkohol und Wasser oder durch Behandlung einer concentrirten Lösung von Vanadinpentoxyd in Schwefelsäure mit Alkohol.

Nach diesen Verfahren entsteht eine gelatinöse, blaue Masse, welche in Wasser sehr leicht löslich ist.

2. Unlösliches, wasserfreies Sulfat. Die Hydrate des Vanadintetroxydtrisulfats, $V_2O_4 \cdot 3SO_3$, liefern bei längerem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ein schweres, grüngraues Pulver, welches aus mikroskopischen, in Wasser unlöslichen Krystallen besteht. Selbst nach langem Kochen hat das Wasser nur Spuren davon aufgenommen. Wird das Salz mit w Wasser in verschlossenen

Röhren auf 130° erhitzt, so bildet sich eine blaue, dickflüssige Masse, welche beim Verdünnen mit Wasser einen grünlichen Niederschlag liefert.

3. Ein Hydrat des Sulfates, $V_2O_2(SO_4)_2 + 2H_2O$, ist von BERZELIUS angegeben worden. Man löst Vanadinpentoxyd oder das durch Glühen von Ammoniumvanadat erhaltene Tetroxyd in sehr verdünnter Schwefelsäure und leitet Schwefelwasserstoff in die Lösung, um noch vorhandene Spuren von Vanadinpentoxyd zu reduciren. Man dampft dann die Flüssigkeit ein, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Das Salz scheidet sich dann in schmutzig blauen Krystallkrusten aus. Man giesst die Mutterlauge ab und wäscht die Krystalle mit absolutem Alkohol aus. Hierbei bläht das Salz sich auf und zerfällt zu einem leichten, ultramarinblauen Pulver. Man wäscht noch mit Alkohol, der immer blau gefärbt wird, obgleich er nur geringe Spuren des Salzes auflöst. Das Salz ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht in warmem Wasser. Indessen zieht es aus feuchter, warmer Luft Wasser an und zerfliesst. Die Bildung von Krystallen aus dieser dicklichen Flüssigkeit im abgeschlossenen Raum über Schwefelsäure wird durch einen sehr geringen Ueberschuss von Säure begünstigt. Es bilden sich schöne, dunkelblaue, kurze Prismen. Beim Erhitzen des Salzes bildet sich Vanadinpentoxyd unter Freiwerden von Schwefligsäure- und Schwefelsäureanhydrid.

4. Ein zweites Hydrat, $V_2O_2(SO_4)_2 + 7H_2O$, entsteht nach CROW, wenn man den Rückstand von der Einwirkung der Schwefelsäure auf Vanadintetroxyd mit absolutem Alkohol behandelt, wobei wie vorhin ein blaues Pulver zurückbleibt. Das Salz enthält aber $7H_2O$ und ist in Wasser löslich. Beim Verdampfen der Lösung erhält man keine Krystalle, sondern das amorphe, wasserfreie Sulfat.

Vanadintetroxydtrisulfat, $V_2O_4 \cdot 3SO_3 + 4H_2O$ oder $V_2O(SO_4)_3 + 4H_2O$, entsteht nach GERLAND, wenn man das Salz $V_2O_2(SO_4)_2 + 4H_2O$ mit kaltem Wasser behandelt. Das Produkt wird mit Wasser oder besser mit schwachem Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Dasselbe Salz erhält man, wenn man die Lösung von Vanadinpentoxyd in Schwefelsäure nach erfolgter Reduction zur Syrupconsistenz eindampft und wiederum Schwefelsäure zusetzt. Dabei fallen feine, hellblaue Krystallnadeln aus, die man mit kaltem Wasser oder verdünntem Alkohol auswäscht. Das Salz zerfliesst an feuchter Luft zu einer blauen Flüssigkeit; in warmem Wasser ist es sehr löslich. Dies Salz enthält das sechswerthige Radical: $O = \overset{\|}{V} - V \equiv$.

Ein Hydrat $V_2O(SO_4)_3 + 6H_2O$, wird von CROW beschrieben, der es durch Verdampfen der reducirten Lösung von Vanadinpentoxyd in Schwefelsäure auf dem Wasserbad erhalten hat. Die hellblaue Krystallmasse wird mit Aether gewaschen und zwischen Papier gepresst. Das Salz zerfliesst an feuchter Luft, ist aber in kaltem Wasser wenig löslich, in heissem leicht, in Alkohol und in Aether unlöslich.

Ein Hydrat, $V_2O(SO_4)_3 + 15H_2O$, entsteht aus dem Trisulfat mit $4H_2O$ oder aus dessen Lösung in concentrirtem Alkohol in Form einer blauen, durchsichtigen Masse von wachsartiger Beschaffenheit, beim Stehen über Schwefelsäure kein Wasser verlierend (GERLAND).

Kalium-Divanadylsulfat, $V_2O_2(SO_4)_2 \cdot K_2SO_4$, ist von BERZELIUS aus dem Lösungsgemisch der Salze als ein nicht krystallisirender, zu einer gummiartigen Masse eintrocknender Körper dargestellt worden. Nach GUYARD existirt das Salz nicht.

Divanadylpyrophosphat, $V_2O_2P_2O_7$. Die Lösung von Vanadintetroxyd in Phosphorsäure giebt beim Eindampfen eine blaue, syrupartige Masse, welche bei weiterem Eintrocknen weiss wird und sich aufbläht. Bei Weissgluth zieht sie sich zusammen, ohne zu schmelzen. Die dunkelgewordene Masse ist dann unlöslich in Wasser.

Man erhält das Phosphat in kleinen, blauen Krystallen, wenn man es mit einem Ueberschuss an Phosphorsäure mischt und die Lösung bei 50° verdunstet. Nach einiger Zeit ist das Salz in einer farblosen Mutterlauge auskrystallisirt; letztere enthält nur Phosphorsäure. An der Luft zerfliessen die Krystalle.

Aus der Lösung des unreinen Phosphats wird durch Alkohol ein gelatinöser, graublauer Niederschlag gefällt, welcher nach dem Trocknen fast weiss ist und sich in Wasser nicht vollständig auflöst. Nach BERZELIUS wahrscheinlich ein basisches Phosphat.

Divanadylarseniat, $V_2O_2 \cdot As_2O_7$. Die Lösung des Tetroxyds in überschüssiger Arsensäure scheidet bei der Verdampfung hellblaue Krystallkrusten aus, die man durch Waschen mit Wasser von überschüssiger Säure befreien kann. Die Krystalle lösen sich langsam in Wasser, leicht in Salzsäure.

Durch vollständige Sättigung von Arsensäure mit Divanadylhydroxyd erhält man eine Lösung, aus der man nach starker Concentration zunächst krystallisirtes neutrales Salz, sodann eine gummiartige Masse erhält, die ein basisches Salz zu sein scheint. Dies wird auch durch Alkohol aus der Lösung des Arseniats gefällt (BERZELIUS).

Divanadylborat, $V_2O_4 \cdot 4B_2O_3$, fällt beim Vermischen von Divanadylsulfat und Borax als grauweisser Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich, in Borsäure löslich ist. Diese blaue Lösung oxydirt sich leicht an der Luft (BERZELIUS).

Divanadylsilicat, grauweisser Niederschlag, der an der Luft grün wird (BERZELIUS).

Divanadylfluosilicat, entsteht nach GUYARD, wenn ein Gemisch von Vanadinpentoxyd und Kieselfluorwasserstoffsäure mit Alkohol behandelt wird; mit blauer Farbe in Wasser löslich.

Divanadylchromat. Durch freiwillige Verdunstung einer Lösung von Vanadintetroxyd in Chromsäure entsteht eine braune, glänzende, firnisartige Masse.

Vanadinigsaure Salze, Hypovanadate.

Das Vanadintetroxyd bezw. das Divanadylhydroxyd, $(OH)_2OV \cdot VO(OH)_2$, vereinigt sich auch mit Basen zu braungefärbten Salzen. Nur die Alkalisalze sind in Wasser löslich. An feuchter Luft oxydiren sich die Hypovanadate rasch zu Vanadaten. Schwefelwasserstoff verwandelt sie in Sulfosalze, welche eine Purpurfarbe wie Permanganate zeigen. Säuren geben mit den Hypovanadaten blau gefärbte Doppelsalze. Tanninlösung färbt die Salze blauschwarz. Man kann die Hypovanadate auch von einer condensirten vanadinigen Säure, $(OH)V_2O_2 \cdot O_3 \cdot V_2O_2(OH)$, ableiten.

Kaliumhypovanadat, $V_2O_2 \cdot O \cdot (OH)(OK) + 3H_2O$ oder $V_4O_7(OK)_2 + 7H_2O$, wurde von BERZELIUS durch Mischen einer Lösung von Divanadylsulfat oder -chlorid mit Kalilauge und Erkaltenlassen der Lösung in einem verschlossenen Gefäss dargestellt. Das Hypovanadat krystallisirt allmählich in braunen, glänzenden Nadeln aus, wobei die Lösung fast farblos wird. Man wäscht die Krystalle mit Kalilauge, dann mit Alkohol und presst sie zwischen Papier aus. Das Salz hält sich an trockner Luft; es löst sich leicht in Wasser und bildet damit eine

so dunkle Lösung, dass sie undurchsichtig erscheint. Kalilauge fällt aus der wässrigen Lösung das Salz als braunes Pulver aus. Durch Einwirkung der Luft wird die Lösung farblos in Folge der Bildung vanadinsauren Salzes.

Natriumhypovanadat, $V_2O_2O(OH)(ONa) + 3H_2O$ oder $V_4O_7(ONa)_2 + 7H_2O$, wird wie das Kaliumsalz dargestellt und bildet braune Krystallaggregate (Crow).

Ammoniumhypovanadat, $V_2O_2 \cdot O \cdot (OH)(NH_4) + H_2O$ oder $V_4O_7(ONH_4)_2 + 3H_2O$. Man setzt einer Divanadylsalzlösung so lange Ammoniak zu, als der entstehende Niederschlag sich wieder auflöst und lässt die Lösung im verschlossenen Gefässe krystallisiren. Dies Salz ist in Wasser leicht löslich, unlöslich in Ammoniakflüssigkeit (Berzelius). Nach Crow kann es über Schwefelsäure getrocknet werden. In Gegenwart von Chlorcalcium verliert es Ammoniak und hinterlässt einen unlöslichen Rückstand.

Bariumhypovanadat, $[V_2O_4(OH)]_2Ba + 4H_2O$ oder $V_4O_9Ba + 5H_2O$, ist von Crow durch Zusatz von Barytwasser zu einer Divanadyllösung bis zur alkalischen Reaction als gelbbrauner Niederschlag erhalten worden.

Crow hat durch doppelte Zersetzung noch das Bleihypovanadat, PbV_4O_9, und das Silberhypovanadat, $Ag_2V_2O_5$, dargestellt.

Verbindungen des Vanadinpentoxyds mit Säuren.

Vanadinpentoxyd giebt mit Säuren gelbe oder rothe Lösungen von stark zusammenziehendem Geschmack. An der Luft werden die Lösungen grün, wohl in Folge der Reduction des Pentoxyds durch Einwirkung organischen Staubes. Auch Zink, Cadmium, Natriumamalgam wirken reducirend. Hierbei geht die Farbe in grün, nachher in blau über; dann ist die Oxydationsstufe des Vanadins das Tetroxyd. Die Färbung wird alsdann grün durch Uebergang des Vanadins in den Zustand des Trioxyds. Die Reduction kann noch weiter gehen bis zur Bildung von Vanadylsalz, wobei die Farbe violett oder lavendelblau wird. Durch Magnesium wird die Vanadinpentoxydlösung nur bis zu Trioxyd reducirt. Schwefelwasserstoff, heisse Salzsäure, schweflige, phosphorige, salpetrige Säure viele organische Säuren, Alkohole und Zuckerarten bewirken Reduction bis zum Tetroxyd, indem die Lösung blau wird. Alkalien bewirken in den Pentoxyd, lösungen die Bildung eines rostfarbigen Niederschlags, welcher sich im Ueberschuss des Alkalis auflöst. Schwefelammonium fällt Vanadinsulfid, welches sich im Ueberschuss des Fällungsmittels mit rothbrauner Farbe auflöst.

Vanadinsulfat, dreifach-schwefelsaures Vanadinpentoxyd, $V_2O_5 \cdot 3SO_3$ oder $(VO)_2(SO_4)_3$. Dies Salz wurde von Berzelius (52) dargestellt durch Lösen von Vanadinpentoxyd in heisser, mit der Hälfte Wasser verdünnter Schwefelsäure und Abdampfen der überschüssigen Schwefelsäure bei möglichst niedriger Temperatur. Beim Erkalten erhält man das Salz in rothbraunen Krystallblättchen. Das Salz ist sehr zerfliesslich und verwandelt sich rasch in eine rothe, syrupdicke Flüssigkeit, die man mit Wasser oder Alkohol verdünnen kann, ohne dass sich etwas ausscheidet. Erhitzt man diese Lösung zum Sieden, so fällt ein rothes, basisches Salz aus. Durch Verdampfen der Flüssigkeit erhält man eine amorphe, rothbraune Masse.

Gerland (53) hat das Salz in kleinen, rubinrothen Octaëdern durch lebhaftes Kochen des Pentoxyds mit concentrirter Schwefelsäure erhalten.

Ditte (54) erhielt aus der Auflösung des Pentoxyds in Schwefelsäure das Salz $(VO)_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ in citrongelben, sehr hygroskopischen Krystallen.

Das Sulfat entspricht dem Vanadinoxytrichlorid, $VOCl_3$.

Basisches Vanadinsulfat oder zweifach-schwefelsaures Vanadinpentoxyd, $V_2O_5 \cdot 2SO_3$ oder $(VO)_2O \cdot (SO_4)_2$, entsteht, wie angegeben, aus der Lösung des vorigen Salzes. Gerland erhielt es durch Erhitzen des krystallisirten neutralen Sulfats auf die Temperatur des schmelzenden Bleies.

Wenn man Divanadylsulfat (schwefelsaures Vanadintetroxyd) in Salpetersäure löst, so erhält man durch Eindampfen der Lösung bis zur Trockne ein basisches Sulfat als rothe, zerfliessliche Masse, dessen Lösung in Wasser beinahe farblos ist (Berzelius).

Nach Fritzsche (55) entsteht ein krystallisirtes, basisches Sulfat, $(VO)_2O(SO_4)_2 + H_2O$, wenn man fein gepulvertes Vanadinpentoxyd in 20 Thln. auf 100° erhitzter Schwefelsäure löst. Bei weiterem raschen Erhitzen verflüchtigt sich Schwefelsäure, und es bildet sich ein orangegelber Niederschlag von kleinen, sehr deutlichen Prismen, die in trockner Luft sich nicht verändern. Nach Münzig (56) haben die aus der rubinrothen Lösung von Vanadinsäurehydrat in Schwefelsäure beim Erhitzen sich ausscheidenden orangefarbenen Krystalle die Zusammensetzung, $V_2O_5 \cdot 2SO_3$.

Das neutrale Vanadinsulfat bildet mit Alkalisulfaten Doppelsalze. Das Salz $(VO)_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4$ entsteht nach Berzelius, wenn man Kaliumvanadat mit Schwefelsäure mischt und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Die sich ausscheidenden Krystallkörner sind zuerst roth, dann farblos, endlich gelb. Sie sind sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Gerland hat das Salz $(VO)_2O_2 \cdot SO_4 \cdot K_2SO_4 + 6H_2O$ dargestellt. Münzig hat diese Verbindung durch Verdunsten einer Lösung von gelbem, zweifach-schwefelsaurem Pentoxyd und Kaliumsulfat in citronengelben Krystallnadeln erhalten, welche durch Wasser zersetzt werden.

Vanadinnitrat. Vanadinpentoxyd löst sich nur wenig in Salpetersäure. Die hellgelbe Lösung giebt beim freiwilligen Verdunsten eine rothe Masse, aus welcher Wasser noch etwas auszieht (Berzelius).

Vanadinphosphat. Durch Auflösen von Divanadylphosphat in Salpetersäure, Verdampfen der Lösung bis zur Entwicklung von Salpetersäure-Dämpfen und Erkalten der Lösung hat Berzelius kleine, citronengelbe Krystalle erhalten, denen er die Formel $V_2O_5 \cdot 3P_2O_5$ zuschreibt. Das gelbe Salz ist wenig löslich in Wasser und kann durch Waschen von Salpetersäure befreit werden. Es enthält Krystallwasser, welches bei 100° fortgeht. Wenn man Vanadinsäure in Phosphorsäure löst und die rothe Lösung verdampft, so erhält man eine rothe, zerfliessliche Masse.

Guyard (51) beschreibt als pyrophosphorsaures Vanadinpentoxyd ein durch Zusammenschmelzen von Vanadinpentoxyd und glasiger Phosphorsäure erhaltene gelbliche Masse, welche in Wasser löslich ist. Wenn Spuren von Vanadintetroxyd zugegen sind, so ist die Farbe urangrün.

Nach Ditte (54) entsteht durch Erhitzen von geschmolzenem Vanadinpentoxyd mit concentrirter Phosphorsäure die Verbindung $V_2O_5 \cdot P_2O_5 + 14H_2O$ oder $(VO)_2 \cdot (PO_4)_2 + 14H_2O$ in Form gelber Krystallblätter, die in concentrirter Phosphorsäure sehr wenig, in verdünnter leicht löslich sind und aus dieser Lösung in obiger Zusammensetzung krystallisiren. Beim Erhitzen verliert das Salz 10 Mol. Wasser.

Unter Anwendung der rothen, löslichen Modifikation der Vanadinsäure entsteht die Verbindung $2V_2O_5 \cdot 3P_2O_5 + 9H_2O$.

Phosphovanadinsäure, $6V_2O_5 \cdot 7P_2O_5 \cdot 3H_2O + 34H_2O$, entsteht, wenn eine Lösung von Phosphorsäure mit einer concentrirten Lösung von Natriumdivanadat versetzt wird. Die gelbe Masse erstarrt nach einigen Tagen krystallinisch. Eine andere Verbindung, $20V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6H_2O + 53H_2O$, erhält man in körnigen, rubinrothen Krystallen, wenn eine Lösung von Phosphorsäure mit einer solchen von Ammoniummetavanadat vermischt wird, wobei zunächst ein Ammoniumsalz entsteht, welches durch Wasser zersetzt wird [GIBBS (57)].

Diese Verbindungen geben mit Basen Salze. Sie werden daher wohl als Anhydride sogen. »complexer Säuren« bezeichnet. Dasselbe trifft zu für Verbindungen der Vanadinsäure mit Arsensäure, Molybdänsäure, Wolframsäure etc., und ferner ist eine grosse Anzahl von Salzen anderer hierher gehöriger Säuren bekannt, welche von DITTE, GIBBS u. A. dargestellt worden sind. Es erscheint indessen naturgemässer, die complexen Säuren als wirkliche Salze des Vanadinpentoxyds und die Salze jener als Doppelsalze anzusehen. Diese Auffassung wird dadurch unterstützt, dass, wie FRIEDHEIM (58) hervorhebt, viele dieser Salze aus ihren Componenten dargestellt worden sind.

Einige hierher gehörige Verbindungen sind schon von BERZELIUS beschrieben worden.

Phosphorsiliciumvanadinsäure, $2V_2O_5 \cdot 2P_2O_5 \cdot 3SiO_2 + 6H_2O$, wurde von BERZELIUS bei der Darstellung von Vanadinpentoxyd aus der Taberger Frischeisenschlacke beobachtet. Man erhält denselben Körper, wenn man ein Gemisch von Natriumphosphat, Natriumvanadat und Natriumsilicat in Salpetersäure löst und die Lösung zur Trockne eindampft. Der mit Wasser ausgelaugte körnige Rückstand bildet dann citronengelbe, sehr leichte Blättchen, die in warmem Wasser leicht löslich sind. Der Körper verliert beim Erhitzen sein Krystallwasser, schmilzt aber noch nicht bei Rothgluth.

Arsensaures Vanadinpentoxyd, $V_2O_5 \cdot 3As_2O_5$, entsteht nach BERZELIUS durch Behandlung von Divanadylarseniat mit Salpetersäure und bildet ein citrongelbes Salz.

DITTE erhielt durch Behandlung von Vanadinpentoxyd mit concentrirter heisser Arsensäurelösung die Verbindung $V_2O_5 \cdot As_2O_5 + 14H_2O$. Durch Zusammenbringen heisser concentrirter Lösungen von rother Vanadinsäure und Arsensäure entsteht eine gelbe Lösung. Auf Zusatz von Vanadinpentoxyd wird dieselbe roth, worauf sich glänzende, gelbe Krystalle, $2V_2O_5 \cdot As_2O_3 + 18H_2O$, abscheiden.

GIBBS (57) hat durch Abdampfen eines mit Salpetersäure versetzten Gemisches von Natriumvanadat und -arseniat die Verbindung $5As_2O_5 \cdot 8V_2O_5 \cdot 3H_2O + 24H_2O$ als gelbe Krystallmasse erhalten, welche beim Waschen mit kaltem Wasser ein krystallisirtes orangegelbes Salz hinterlässt. Ferner hat GIBBS den Körper $6V_2O_5 \cdot 7As_2O_5 \cdot 3H_2O$ dargestellt.

Nach FERNANDEZ (59) entsteht durch mehrstündiges Kochen von reinem Vanadinpentoxyd mit überschüssiger Arsensäurelösung die Verbindung $V_2O_5 \cdot As_2O_5 + 10H_2O$ in gelben Krystallen.

Jodsaures Vanadinpentoxyd, $V_2O_5 \cdot J_2O_5 + 5H_2O$, ist von DITTE (60) durch Erhitzen von Vanadinsäure mit concentrirter Jodsäurelösung in Form perlmutterglänzender Krystalle dargestellt worden. Die Krystalle verlieren bei 150° 4 Mol. Wasser und werden roth. Eine zweite, goldgelbe Schuppen bildende Verbindung aus der Mutterlauge der vorigen hat die Zusammensetzung $2V_2O_5 \cdot 3J_2O_5 + 18H_2O$.

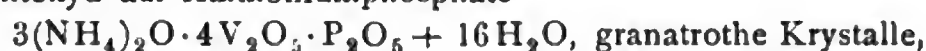
Molybdänsaures Vanadinpentoxyd, $V_2O_5 \cdot 8MoO_3 + 5H_2O$, entsteht nach DITTE durch Kochen von Ammoniumvanadomolybdat mit Königswasser, welches einen Ueberschuss an Salpetersäure enthält. Röthlicher Niederschlag, welcher allmählich in feine, orangerothe Nadeln übergeht.

Verschiedene Verbindungen zwischen Vanadinpentoxyd und Wolframsäure und Salzen dieser Körper sind von GIBBS, ROSENHEIM und FRIEDHEIM dargestellt worden.

Borsaures Vanadinpentoxyd bildet sich nach GUYARD (51) durch Zusammenschmelzen von Borsäure und Vanadinpentoxyd. Das gelbliche bis grüne Glas ist in Wasser löslich. Aus der Lösung können Krystalle erhalten werden, die Verbindung ist wenig beständig.

Die Salze dieser sogen. complexen Säuren seien kurz aufgeführt.

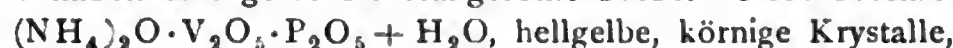
1. Phosphovanadinsaure Salze. DITTE erhielt durch Einwirkung von Vanadinpentoxyd auf Ammoniumphosphate

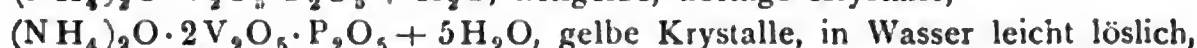

$3(NH_4)_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot P_2O_5 + 16H_2O$, granatrothe Krystalle,

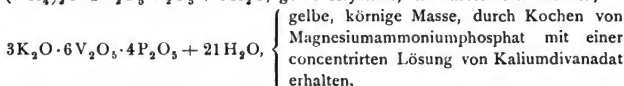

$5(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 4P_2O_5 + 24H_2O$, grüngelbe Prismen,

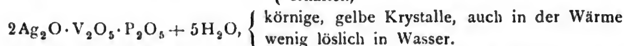

$5(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot 2P_2O_5 + 24H_2O$, gelbe Verbindung.

GIBBS (57) hat Salze seiner complexen Vanadinsäuren dargestellt durch Erhitzen von Alkalivanadaten mit freier Phosphorsäure oder von Alkaliphosphaten mit Vanadinsäure oder einem sauren Vanadat oder durch Mischen von Alkaliphosphaten und Vanadaten bei Gegenwart einer freien Säure. Aehnlich sind auch Salze schwerer Metalle dargestellt worden. Die Salze krystallisiren gut und haben eine gelbe bis orangerothe Farbe. GIBBS beschreibt


$(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 + H_2O$, hellgelbe, körnige Krystalle,


$(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot P_2O_5 + 5H_2O$, gelbe Krystalle, in Wasser leicht löslich,


$3K_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot 4P_2O_5 + 21H_2O$, { gelbe, körnige Masse, durch Kochen von Magnesiumammoniumphosphat mit einer concentrirten Lösung von Kaliumdivanadat erhalten,


$2Ag_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 + 5H_2O$, { körnige, gelbe Krystalle, auch in der Wärme wenig löslich in Wasser.

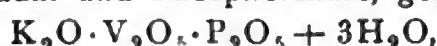
FRIEDHEIM (58) unterscheidet zwei Reihen hierher gehöriger Verbindungen: 1. Luteoverbindungen, gelbgefärbt, körnig, undeutlich krystallinisch, deren Alkaliverbindungen in Wasser wenig und unter Zersetzung löslich sind. Dieselben entstehen aus Phosphorsäure und Vanadinsäure; aus Phosphaten und Vanadaten bei Anwesenheit kleiner Mengen Säure; aus Phosphaten und Vanadinsäure; aus Vanadaten und Phosphorsäure bei Siedetemperatur. 2. Purpureoverbindungen, tief rothgefärbt, bilden gut krystallisirende, aus Wasser umkrystallisirbare Alkalisalze. Sie entstehen, wenn man Vanadinsäure in phosphorsauren Alkalien löst, oder wenn man Phosphorsäure zu vanadinsauren Alkalien unter Vermeidung höherer Temperaturen vermischt.

Zu den Luteoverbindungen gehört zunächst das

Phosphorsaure Vanadinpentoxyd, $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O + 9H_2O$. Dasselbe wird durch Anrühren von Vanadinpentoxyd mit syrupöser Phosphorsäure und zwölfstündiges Stehen oder kurzes Erhitzen des Breies in goldgelben Krystallflittern erhalten, welche in Wasser löslich sind.

$(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 + 3H_2O$, aus Ammoniumvanadat und Phosphorsäure, gelbe, krystallinische Massen, aus deren wässriger Lösung Barium-, Blei-, Silber- und Quecksilbersalze Gemenge von Phosphaten und Vanadaten fällen.

$(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot P_2O_5 + 7H_2O$, aus verdünnten Lösungen von Ammonvanadat und Phosphorsäure, gelbroth.


$K_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 + 3H_2O$,

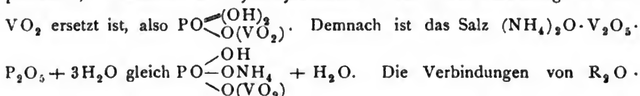

$K_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot P_2O_5 + 7H_2O$.

Natrium- und Silbersalze wurden nicht erhalten.

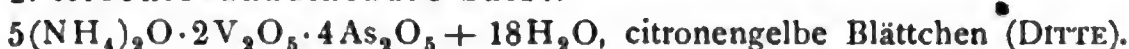
Von Purpureoverbindungen beschreibt FRIEDHEIM die Alkaliverbindungen, welche nach der Formel

$7R_2O \cdot 12V_2O_5 \cdot P_2O_5 + 26H_2O$ zusammengesetzt sind, und von denen Kalium- und Ammoniumverbindungen gut krystallisiren, während die Natriumverbindung eine glasartige Masse bildet. Mit den Salzen der Erdalkali- und schweren Metalle entstehen rothbraune Fällungen, welche Gemenge sind.

Die »complexe Säure« $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O$ ist aufzufassen als eine Phosphorsäure, in welcher ein Hydroxylwasserstoff durch das einwerthige Radikal


VO_2 ersetzt ist, also $PO\begin{cases}(OH)_2\\ O(VO_2)\end{cases}$. Demnach ist das Salz $(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 + 3H_2O$ gleich $PO\begin{cases}OH\\ ONH_4\\ O(VO_2)\end{cases} + H_2O$. Die Verbindungen von $R_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot P_2O_5$ sind Doppelverbindungen von Vanadiumphosphaten mit Alkalivanadaten, $R_2O \cdot V_2O_5 + V_2O_5 \cdot P_2O_5$. Die Purpureoverbindungen sind Doppelverbindungen von saurem Phosphat und Vanadat: $7R_2O \cdot P_2O_5 \cdot 12V_2O_5 + xH_2O = 2R_2O \cdot H_2O \cdot P_2O_5 + 5R_2O \cdot 12V_2O_5 + (x-1)H_2O$.

2. Arseniovanadinsaure Salze.

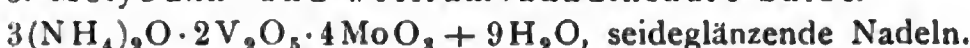

$5(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 4As_2O_5 + 18H_2O$, citronengelbe Blättchen (DITTE).

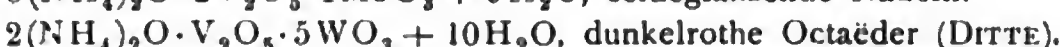
$2MgO \cdot 2V_2O_5 \cdot 3As_2O_5 + 23H_2O$, aus Magnesiumcarbonat und der mit Arsensäure versetzten Verbindung $V_2O_5 \cdot As_2O_5 + 10H_2O$, rothe Krystalle (FERNANDEZ).


$2MnO \cdot 2V_2O_5 \cdot 3As_2O_5 + xH_2O$, rothe Krystalle.

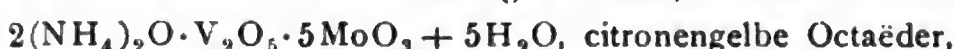
$2NiO \cdot 2V_2O_5 \cdot 3As_2O_5 + 24H_2O$, gelblich braune, im durchfallenden Licht röthlich braune Krystalle (FERNANDEZ).

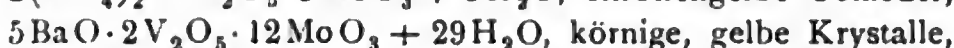
3. Molybdän- und wolframvanadinsaure Salze.

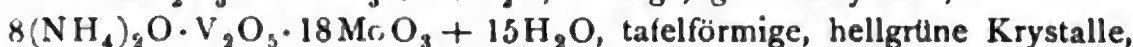

$3(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 4MoO_3 + 9H_2O$, seideglänzende Nadeln.

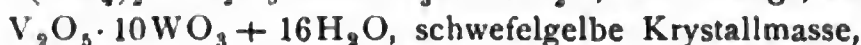

$2(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 5WO_3 + 10H_2O$, dunkelrothe Octaëder (DITTE).

Durch Auflösen von Vanadinpentoxyd in molybdänsaurem oder wolframsaurem Alkali, oder wenn vanadinsaure Salze mit molybdän- oder wolframsauren Salzen zusammen erhitzt werden, oder wenn Molybdänsäure oder Wolframsäure in vanadinsaurem Ammoniak gelöst wird, entstehen nach GIBBS:


$2(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 5MoO_3 + 5H_2O$, citronengelbe Octaëder,


$5BaO \cdot 2V_2O_5 \cdot 12MoO_3 + 29H_2O$, körnige, gelbe Krystalle,


$8(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 18MoO_3 + 15H_2O$, tafelförmige, hellgrüne Krystalle,


$V_2O_5 \cdot 10WO_3 + 16H_2O$, schwefelgelbe Krystallmasse,


$V_2O_5 \cdot 18WO_3 \cdot 6H_2O + 30H_2O$, schön krystallisirte Nadeln,


$4(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 5WO_3 + 13H_2O$, orangegelbe Krusten,

$8(NH_4)_2O \cdot 8V_2O_5 \cdot P_2O_2 \cdot 14MoO_3 + 50H_2O$, rubinrothe, octaëdrische Krystalle,

$7(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2P_2O_5 \cdot 48MoO_3 + 30H_2O$, orangerother, krystallinischer Niederschlag,


$10(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 3P_2O_5 \cdot 60WO_3 + 60H_2O$, citrongelb,

$5(NH_4)_2O \cdot 3V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 16WO_3 + 37H_2O$, granatrothe, octaëdrische Krystalle,

$18 BaO \cdot 2 V_2O_5 \cdot 3 P_2O_5 \cdot 60 WO_3 + 114 H_2O$, octaëdrische, morgenrothe Krystalle,

$8K_2O \cdot 4VO_2 \cdot 3P_2O_5 \cdot 18WO_3 + 32H_2O$, orangerothe Krystalle,

$3K_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 7WO_3 + 11H_2O$, braune, körnige Krystalle.

Ditte beschreibt noch die Salze

$3(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 5J_2O_5 + 20H_2O$, gelbe Blättchen,

$2(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2CrO_3 + 7H_2O$.

4. Es sind ferner Salze solcher zusammengesetzter Säuren bekannt, welche sowohl das Radial V_2O_5, als auch VO_2 enthalten.

Phosphovanadicovanadinsäuren. Salze dieser Säuren entstehen nach Gibbs beim Kochen einer Mischung von Vanadindioxyd und Vanadinpentoxyd mit Alkaliphosphatlösungen oder beim Schmelzen des Oxydgemenges, welches beim Glühen des Ammoniummetavanadats entsteht, mit phosphorsauren Alkalien. Die grün gefärbten Salze krystallisiren meistens schön. Gibbs hat dargestellt:

$5K_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot 12VO_2 \cdot 12P_2O_5 + 4H_2O$, tiefgrüne, mikroskopische Würfel, in heissem Wasser unter Zersetzung löslich. Aus der Lösung krystallisirt:

$7K_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot 14VO_2 \cdot 12P_2O_5 + 52H_2O$, grün,

$4Na_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot VO_2 \cdot 5P_2O_5 + 37H_2O$, grüne, glänzende Blättchen,

$7(NH_4)_2O \cdot 18V_2O_5 \cdot VO_2 \cdot 2P_2O_5 + 50H_2O$, tiefgrüne, prismatische Krystalle,

$5(NH_4)_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot 11VO_2 \cdot 10P_2O_5 + 41H_2O$, dunkelgrüne bis schwarze Krystalle, leicht löslich in heissem Wasser.

Arseniovanadicovanadinsäuren. Die Salze dieser Säuren scheiden sich beim Versetzen der gemischten Lösungen eines Alkalivanadats mit einer Lösung von Vanadindioxyd in überschüssiger Salzsäure und Verdampfen in tiefgrünen, grossen Krystallen aus. Gibbs hat dargestellt:

$5(NH_4)_2O \cdot 6V_2O_5 \cdot 12VO_2 \cdot 12As_2O_5 + 7H_2O$. Die dunkelgrünen Krystalle sind in Wasser wenig, in Salzlösungen nicht löslich. Die Lösung giebt mit Silbernitrat, sowie mit Mercuronitrat gelbe Niederschläge.

$4(NH_4)_2O \cdot 8V_2O_5 \cdot 9VO_2 9As_2O_5 + 11H_2O$, durch Einwirkung von siedendem Wasser auf das vorige Salz; dunkel olivengrüne Krystalle.

Molybdän- und Wolframvanadicovanadinsäuren:

$11(NH_4)_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot VO_2 \cdot 28MoO_3 + 20H_2O$, grüngelbe Krystalle,

$6(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 3VO_2 \cdot 12WO_3 + 12H_2O$, dunkelrothe Octaëder,

$18 BaO \cdot V_2O_5 \cdot VO_2 \cdot 3 P_2O_5 \cdot 60 WO_3 + 150H_2O$, dunkelgrüne, reguläre Octaëder.

Vanadinsaure Salze, Vanadate.

Beim Erhitzen von Vanadinpentoxyd mit Alkalicarbonaten werden für 1 Aequiv. V_2O_5 3 Aequiv. Kohlensäure ausgetrieben. Die so entstandenen Salze bezeichnet man als Orthovanadate, $VO(OR)_3$. Dieselben zersetzen sich äusserst leicht in Gegenwart von Wasser oder einer Spur Säure. Am beständigsten ist das Natriumorthovanadat.

Die Pyrovanadate leiten sich von der vierbasischen Säure $V_2O_3(OH)_4$ ab. Auch sie sind leicht zersetzlich, das Natriumsalz wird schon durch Kohlensäure in Natriumcarbonat und Natriummetavanadat umgewandelt.

Die Metavanadate, Salze der Säure $VO_2 \cdot OH$, sind am beständigsten. Sie entstehen durch Lösen von Vanadinpentoxyd in Alkalien oder durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Pyrovanadate. Die Lösungen können stark eingedampft werden, ohne dass sich etwas ausscheidet. Fester Salmiak fällt aus

den Lösungen Ammoniummetavanadat. Wie die Alkalisalze ist auch das Magnesiumsalz sehr löslich. Die Löslichkeit nimmt ab in der Reihenfolge des Calcium-, Strontium-, Bariumsalzes.

Man kennt noch mehrere condensirte Vanadinsäuren in Salzen, die man auch als saure Vanadate auffassen kann, so die Tetravanadate $(VO)_4 \cdot O_5 \cdot (OR)_2$ oder zweifach saure Vanadate $R_2O \cdot 2V_2O_5 = R_2V_4O_{11}$, die Hexavanadate $(VO)_6 \cdot O_8 \cdot (OR)_2$ oder dreifach saure Vanadate, $R_2O \cdot 3V_2O_5 = R_2V_6O_{16}$.

Zwischen den normalen und diesen sauren Salzen liegen noch zahlreiche intermediäre Glieder. Die Salze derselben kann man aber auch als Doppelsalze von Mono-, Di-, Tetra- und Hexavanadinsäuren ansehen.

Kaliumorthovanadat, K_3VO_4, wurde von RAMMELSBERG (61) durch Zusammenschmelzen von Vanadinpentoxyd und Kaliumcarbonat dargestellt. Durch Wasser wird das Salz in Kalihydrat und Kaliumpyrovanadat gespalten.

Kaliumpyrovanadat, $K_4P_2O_7 + 3H_2O$. Nach NORBLAD (62) kocht man eine Lösung des Kaliumvanadats mit Kalilauge schnell bis zur Syrupsdicke ein und lässt sie weiter über Schwefelsäure verdunsten. Es scheiden sich lange, harte, monoklinische Krystalle aus. Das Salz ist zerfliesslich. Es verliert über Schwefelsäure 1 Mol. Wasser, ein zweites bei 100°, das letzte erst bei 350°. Das geschmolzene Salz erstarrt zu einer weissen, perlglänzenden Krystallmasse, welche in Wasser sehr löslich ist. Das Salz ist unlöslich in Alkohol.

Kaliummetavanadat, KVO_3. BERZELIUS hat dies Salz durch Auflösen von Vanadinpentoxyd in Aetzkali dargestellt. Die farblose Lösung giebt beim Verdunsten einen Syrup, der allmählich zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Das Salz kann durch Waschen mit kaltem Wasser von anhaftendem Kali befreit werden. Nach NORBLAD fällt man die Lösung des Pentoxyds in concentrirter Kalilauge mit Essigsäure; es bildet sich ein orangefarbener Niederschlag, der beim Umschütteln sich wieder auflöst. Nachdem die Lösung orangeroth geworden ist, kocht man, bis sie entfärbt ist, setzt wieder Essigsäure bis zur Orangefärbung zu, und wiederholt das Verfahren, bis die Flüssigkeit nach dem Sieden eine gelbe Farbe behält. Man dampft dann vorsichtig ein, wobei sich Krystalle ausscheiden, die zum Theil farblos, zum Theil leicht röthlich gefärbt sind. Durch wiederholtes Umkrystallisiren werden letztere auch farblos. Bei 100° werden sie selbst in der Mutterlauge gefärbt, in höherer Temperatur werden sie ziegelroth.

DITTE (63) beschreibt verschiedene Hydrate. Bei langsamem Verdunsten der Lösung von Vanadinsäure in Kalilauge entstehen kleine, durchsichtige Nadeln des Salzes $4KVO_3 + 5H_2O$; aus der Mutterlauge erhält man weisse, seideglänzende Krystalle $KVO_3 + 3H_2O$. Enthält die Flüssigkeit etwas Kalihydrat im Ueberschuss, so krystallisirt das Salz $KVO_3 + 2H_2O$. Bei Anwendung von Kaliumcarbonat und Vanadinpentoxyd erfolgt das Hydrat $2KVO_3 + 3H_2O$.

NORBLAD beschreibt das Salz $2KVO_3 + H_2O$, welches er durch Erwärmen des Ammoniumtetravanadats mit Kalilauge, bis alles Ammoniak ausgetrieben und die Flüssigkeit farblos geworden ist, und Verdunstung über Schwefelsäure erhalten hat, ferner auch durch Schmelzen von Vanadinpentoxyd mit Salpeter und Krystallisation der mit der Schmelze gebildeten Lösung. Man erhält farblose, biegsame, zusammengewachsene Krystalle.

Alle diese Hydrate verlieren beim Erhitzen ihr Krystallwasser und schmelzen zu einer hellgelben Flüssigkeit, welche zu weissem, perlglänzendem Vanadat erstarrt.

Kaliumtetravanadat, $K_2V_4O_{11} + 4H_2O$. Tetravanadat kann man durch Vereinigung von Kaliummetavanadat mit Vanadinsäure auf trocknem und auf nassem Wege erhalten. Norblad giebt folgendes Verfahren an. Die Lösung von Kaliumvanadat wird mit mehr concentrirter Essigsäure in der Wärme versetzt, als zur Sättigung der Hälfte des Alkalis erforderlich ist, was daran zu erkennen ist, dass die Lösung dauernd eine dunkelrothe Farbe annimmt. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich orangefarbene Krystallkrusten aus. Dieselben werden aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt, nicht aus siedendem, welches sie zersetzt. Es bilden sich schöne, rhombische Prismen, die an der Luft unveränderlich sind. Das Salz verliert sein Krystallwasser bei 200° und schmilzt zu einem dunkelrothen Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch wird. Dieses Salz ist fast unlöslich in warmem und kaltem Wasser. Rammelsberg (61) hat das Salz in goldglänzenden Schuppen erhalten.

Aus der Mutterlauge scheiden sich gelbe, dünne Krystallblätter des *Hydrates* $2K_2V_4O_{11} + 7H_2O$ ab, reichlicher auf Zusatz von Alkohol. Man krystallisirt sie aus 60 bis 70° warmem Wasser um. Bleiben die dünnen Krystallblättchen längere Zeit in der Mutterlauge, so verwandeln sie sich in dicke Krystalle von der Farbe des Kaliumbichromats, bisweilen werden sie auch goldgelb. Beim Umkrystallisiren aus lauwarmem Wasser bilden sich wieder dünne Blättchen (Berzelius, Norblad).

Nach Radau (64) entsteht bei diesem Verfahren Fünfdrittelvanadinsaures Kali, $3K_2O \cdot 5V_2O_5 + 10H_2O$. Das Tetravanadat bildet sich nach ihm nur unter Anwendung eines grossen Ueberschusses von Essigsäure in wenig befriedigender Ausbeute, besser nach Zusatz von Alkohol.

Ditte hat das Hydrat $K_2V_4O_{11} + 10H_2O$ erhalten durch Sättigen einer Lösung von Kaliumcarbonat mit überschüssigem Vanadinpentoxyd bei 80° und Erkaltenlassen der granatrothen Flüssigkeit. Orangerothe Blätter, die auch beim Verdunsten bei 80° der mit Essigsäure angesäuerten Lösung von Vanadinpentoxyd in Kalilauge sich ausscheiden. Bei höherer Temperatur entstehen orangegelbe Krystalle des Hydrats $K_2V_4O_{11} + 3H_2O$.

Trikaliumpentavanadat, $3K_2O \cdot 5V_2O_5 + 10H_2O$ oder $2K_3V_5O_{14} + 9H_2O$, entsteht nach Radau durch Zusatz von 22 bis 23% einer 30proc. Essigsäure, zweckmässig noch verdünnt, zu einer 20 Thle. Kaliummetavanadat in 100 Thln. Wasser enthaltenden Lösung. Die, event. von ausgeschiedener Vanadinsäure filtrirte Lösung liefert beim Verdunsten kleine, dunkelrothe Krystalle, welche dimorph sind.

Kaliumhexavanadat, $K_2V_6O_{16}$. Norblad hat dies Salz durch Erwärmen der Lösung des Tetravanadats auf dem Wasserbade erhalten. Aus der gelb gewordenen Lösung scheiden sich goldgelbe, kleine Blätter aus, während Kaliummetavanadat in Lösung bleibt.


$2K_2V_4O_{11} = K_2V_6O_{16} + 2KVO_3$.

Die Krystalle sind fast unlöslich in Wasser, schmelzen in der Glühhitze.

Das Hydrat $K_2V_6O_{16} + 6H_2O$ hat Norblad bei der Darstellung des Tetravanadats als bläuliche, krystallinische, in Wasser unlösliche Masse erhalten. Es verliert sein Krystallwasser bei 300—350° und schmilzt beim Glühen. Die Schmelze erstarrt zu einer bläulichen Krystallmasse.

Ein Hexavanadat entsteht ferner nach Ditte durch Lösen von Vanadinpentoxyd in Kaliumcarbonat und Zusatz von viel Essigsäure. Aus der granatrothen Lösung setzen sich beim Erhitzen auf 70° kleine, orangefarbene Krystalle

des Hydrats $K_2V_6O_{16} + H_2O$ ab. Die Mutterlauge giebt weiter granatrothe Krystalle eines Hydrates mit $5H_2O$. Diese Hydrate geben beim Erhitzen das Wasser ab, schmelzen dann zu einer braunen Flüssigkeit, welche zu einer schwarzen Masse erstarrt. DITTE hat unter Anwendung überschüssigen Alkalis noch basische Salze erhalten: $K_4V_2O_7 + 4H_2O$ und $K_6V_2O_8 + 9$ und $+ 12H_2O$.

Tetrakaliumhexavanadat, $K_4V_6O_{17} + 16H_2O$, hat DITTE aus den Kaliumacetat enthaltenden Mutterlaugen des Tetravanadats erhalten.

Von Salzen, die sowohl Vanadinpentoxyd als auch Vanadintetroxyd enthalten, beschreibt DITTE:

$2K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2V_2O_4 + 6H_2O$, durch Reduction von Vanadinpentoxyd mittelst wässriger, schwefliger Säure unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, Kochen und Zusatz von alkalischer Kaliumvanadatlösung und Ansäuern mit Essigsäure erhalten. Aus der eingedampften Lösung scheidet sich das Salz in kleinen, dunkelgefärbten Krystallen ab neben einem unlöslichen Salze, von dem jenes durch Umkrystallisiren aus Wasser befreit wird. Die Krystalle haben bei 15° das Vol.-Gew. 1·389.

$5K_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot 2V_2O_4 + H_2O$, unlösliches, purpurfarbenes Salz vom Vol.-Gew. 1·213.

RAMMELSBERG (61) beschreibt noch die Salze:

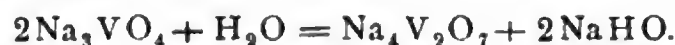
$K_{10}V_8O_{25} + 7H_2O$, aus der Mutterlauge vom Kaliumpyrovanadat auf Zusatz von soviel Essigsäure, dass die entstehende Färbung nach längerem Erwärmen wieder verschwindet, in Form weisser, kugliger Krystallaggregate erhalten.

$K_4V_6O_{17} + 2H_2O$, entstand einmal auf Zusatz von Essigsäure zu Kaliumvanadatlösung als braunrother, krystallinischer Niederschlag.

KV_3O_8, gelbe, pulvrige Abscheidung aus der Mutterlauge des Salzes $K_2V_4O_{11} + 4H_2O$; schwer löslich.

$KV_3O_8 + 3H_2O$, wurde von NORBLAD als krystallinisches, braunes, unlösliches Pulver aus der sauren Mutterlauge erhalten.

Natriumorthovanadat, Na_3VO_4, entsteht durch Schmelzen von Vanadinpentoxyd mit Natriumcarbonat unter Entweichen von 3 Mol. CO_2 [CZUDNOWICZ (65)]. Nach ROSCOE (66) schmilzt ein Gemenge von 1 Mol. Vanadinpentoxyd und 3 Mol. Natriumcarbonat anfangs leicht, die Masse wird dann teigig und kann schliesslich nur durch starke Hitze flüssig erhalten werden, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist. Beim Erkalten ist die Masse zuerst dunkelgrün, dann gelb, schliesslich rein weiss und krystallinisch. Das Salz ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Mit heissem Wasser tritt Zersetzung ein. Auf Zusatz von Alkohol zu der concentrirten wässrigen Lösung bilden sich zwei Schichten; aus der unteren wässrigen Lösung scheiden sich allmählich Krystallnadeln aus, die mit Alkohol gewaschen und auf ungebranntem Porcellan getrocknet werden. Dies Salz $Na_3VO_4 + 16H_2O$ ist wenig beständig. Die wässrige Lösung zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur oder in einer Kohlensäure-Atmosphäre. Noch rascher tritt die Zersetzung in der Wärme ein, indem sich Natriumpyrovanadat bildet:



$$2Na_3VO_4 + H_2O = Na_4V_2O_7 + 2NaHO.$$

Nach CARNELLY (67) bildet sich beim Schmelzen von 2 Mol. V_2O_5 mit 3 Mol. Na_2CO_3 das Salz $Na_6V_4O_{13}$.

BAKER hat das Orthovanadat, $Na_3VO_4 + 12H_2O$, isomorph mit Kaliumorthophosphat, dargestellt durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge zu einer Lösung von Natriumpyrovanadat oder durch Glühen von Vanadinpentoxyd mit

Natriumcarbonat und Krystallisation der Schmelze aus verdünnter Natronlauge. Das Salz bildet hexagonale Prismen.

Natriumpyrovanadat, $Na_4V_2O_7$, bildet sich nach ROSCOE (66) aus dem Orthovanadat durch Zersetzung desselben mit Wasser, ferner durch Schmelzen von 1 Mol. Vanadinpentoxyd mit 2 Mol. Natriumcarbonat.

NORBLAD hat das Hydrat $Na_4V_2O_7 + 18H_2O$ aus einer Lösung von Vanadinpentoxyd oder tetravanadinsaurem Natrium in überschüssiger Natronlauge durch Abdampfen erhalten.

Das Natriumpyrovanadat ist sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, welcher es aus seiner wässrigen Lösung in Form perlglänzender Schuppen fällt. Die durch langsame Verdampfung erhaltenen farblosen Krystalle sind hexagonale Prismen; sie werden an der Luft undurchsichtig und verwandeln sich durch Einwirkung von Kohlensäure in Natriummetavanadat und -Carbonat.

Natriummetavanadat, $NaVO_3$, entsteht nach ROSCOE durch Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung des Pyrovanadats, aus welcher Lösung beim Eindampfen zunächst Natriumcarbonat, dann das Metavanadat auskrystallisirt. Beim Eindampfen der Lösung zur Trockne und Behandlung des Rückstands mit kaltem Wasser geht nach NORBLAD indessen zunächst das Natriumcarbonat in Lösung; das zurückbleibende Metavanadat wird aus heissem Wasser umkrystallisirt.

NORBLAD hat das Salz noch dargestellt durch Zusatz verdünnter Sodalösung zu einer warmen Lösung von Natriumtetravanadat, bis die rothe Flüssigkeit farblos geworden ist, und Eindampfen wie vorhin.

Das Metavanadat bildet kleine, weisse bis gelbliche, anscheinend monokline Prismen, welche leicht schmelzen und beim Erkalten der Schmelze eine weisse, krystallinische Masse geben.

Ein Hydrat, $NaVO_3 + 2H_2O$, hat NORBLAD durch Verdunsten der Lösung des vorigen Salzes über Schwefelsäure dargestellt. Gelbliche Krystallwarzen, welche an trockner Luft das Krystallwasser verlieren.

Das Hydrat, $NaVO_3 + 4H_2O$, erhält man nach DITTE durch Auflösen äquivalenter Mengen Vanadinpentoxyd und Natronhydrat in Form von sternförmig gruppirten Nadeln oder Krystallwarzen.

Aus der Mutterlauge des vorigen krystallisirt das Salz $NaVO_3 + 5H_2O$.

Octonatriumdivanadat, $Na_8V_2O_9 + 30H_2O$, durch Verdampfen einer Lösung von Vanadinpentoxyd in stark überschüssiger Natronlauge erhalten, bildet weisse, glänzende Nadeln (DITTE).

Natriumtetravanadat, $Na_3V_4O_{11} + 9H_2O$, entsteht nach BERZELIUS wie das Kaliumsalz, ist löslicher als dieses und bildet grosse, orangerothe Krystalle. Nach v. BAUER muss man bei der Darstellung einen zu grossen Ueberschuss von Essigsäure vermeiden, weil sonst Vanadinsäure ausgefällt wird. Die Krystalle verwittern an der Luft, werden dabei gelb und undurchsichtig. Bei etwa 200° verliert das Salz alles Wasser und wird rostbraun; es schmilzt bei Glühhitze. Es ist leicht löslich in Wasser, auch in Alkalilauge (NORBLAD), wird durch heisses Wasser unter Abscheidung eines Pervanadats zersetzt und ist unlöslich in Alkohol.

Das Hydrat $Na_2V_4O_{11} + 5H_2O$ entsteht nach DITTE (61) durch Kochen einer Lösung von Natriumcarbonat mit überschüssigem Vanadinpentoxyd und Verdampfen der Lösung im Vacuum. Hellgelbe bis rothe, durchsichtige Krystalle.

$Na_2V_4O_{11} + 10H_2O$, wird auf Zusatz von wenig Essigsäure zu der Lösung des Metavanadats gebildet, wobei diese roth wird. Es bildet granatrothe Nadeln.

Ausserdem entsteht noch das Salz $Na_4V_6O_{16} + 18H_2O$ in sechsseitigen Tafeln (DITTE).

Hexanatriumtetravanadat, $Na_6V_4O_{13}$ oder $2NaVO_3 + Na_4V_2O_7$. CARNELLEY (67) hat zwei Hydrate dieses Doppelsalzes erhalten durch Schmelzen von 2 Aequiv. Vanadinpentoxyd mit 3 Aequiv. Natriumcarbonat und Lösen der Schmelze in Wasser. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich ein Hydrat mit $6H_2O$ aus. Beim Stehen der concentrirten Lösung dieses Salzes fällt das Hydrat $Na_6V_4O_{13} + 2H_2O$ aus. Dies Salz giebt durch Umsetzung mit Thalliumsulfat oder Silbernitrat das entsprechende Thallium- bezw. Silbersalz.

Natriumhexavanadat, $Na_2V_6O_{16} + 9H_2O$, von NORBLAD dargestellt, gleicht dem Kaliumsalz. Es fällt als brauner Niederschlag aus, wenn man die wässrige Lösung des Tetravanadats im Wasserbade erhitzt.

Das Hydrat $Na_2V_6O_{16} + 3H_2O$ entsteht nach DITTE durch Sättigen von Natronlauge mit Vanadinpentoxyd in der Hitze. Es bildet orangerothe oder goldglänzende Blättchen, die beim Erhitzen schmelzen. Die erstarrte Schmelze bildet eine dunkle Krystallmasse, welche in Wasser leicht löslich ist.

Tetranatriumhexavanadat, $Na_4V_6O_{17}$ oder $2NaVO_3 + Na_2V_4O_{11}$. NORBLAD hat das Hydrat $Na_4V_6O_{17} + 10H_2O$ bei der Bereitung des Tetravanadats erhalten, von welchem es sich durch geringere Löslichkeit, weniger dunkle Farbe und mehr prismatische Krystallform unterscheidet.

Das Hydrat $Na_4V_6O_{17} + 16H_2O$ entsteht nach RAMMELSBERG (61) in Form schön rother Krystalle, wenn man zur Lösung des Pyrovanadats Essigsäure bis zur intensiven Färbung setzt. Die Krystalle verwittern an der Luft und zerfallen zu einem helleren Pulver. Das wasserfreie Salz ist nach dem Schmelzen braunschwarz und löst sich weder in Wasser, noch in Säuren, noch in Ammoniak auf. RAMMELSBERG beschreibt noch die Salze:

$2Na_4V_{10}O_{27} + 7H_2O$, braunrothe, krystallinische Fällung auf Zusatz von Essigsäure in starkem Ueberschuss zu einer concentrirten warmen Lösung des Pyrovanadats, in Wasser kaum löslich;

$Na_6V_{16}O_{43} + 24H_2O$, wird für das von NORBLAD dargestellte Salz $Na_2V_6O_{16} + 9H_2O$ gehalten.

Lithiumorthovanadat, Li_3VO_4, entsteht durch Erhitzen von 1 Mol. Vanadinpentoxyd mit 3 Mol. Lithiumcarbonat, wobei keine Schmelzung eintritt. Gelbes, in Wasser unlösliches Pulver (RAMMELSBERG).

Lithiumpyrovanadat, $Li_4V_2O_7 + 4H_2O$. Die wässrige Lösung der Schmelze von 1 Mol. Vanadinpentoxyd und 4 Mol. Lithiumnitrat giebt bei freiwilligem Verdunsten bis zum Dickflüssigwerden weisse Krystallmassen dieses Salzes (RAMMELSBERG).

Das Hydrat $Li_4V_2O_7 + 6H_2O$ scheidet sich aus der mit Lithionhydrat alkalisch gemachten Lösung des Lithiummetavanadats in weissen, seideglänzenden Nadeln ab, die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren, dann schmelzen und zu einer glänzenden Masse des wasserfreien Salzes erstarren [DITTE (63)].

Lithiummetavanadat, $LiVO_3 + 2H_2O$, wurde von DITTE durch Kochen gelöster äquivalenter Mengen von Vanadinsäure und Lithiumcarbonat in Form weisser Nadeln erhalten; nach RAMMELSBERG durch Lösen der Schmelze von 1 Mol. Vanadinpentoxyd und 1 Mol. Lithiumcarbonat und Verdunsten der Lösung als gelblichweisse, krystallinische Masse.

Lithiumtetravanadat, $Li_2V_4O_{11} + 12H_2O$, entsteht durch Ansäuern der Lösung des Metavanadats mit Essigsäure und Verdunsten der Lösung in Form schön rother, glänzender Krystalle. Beim Eindampfen der Lösung in der Hitze scheiden sich orangerothe Blättchen des Hydrats, $Li_2V_4O_{11} + 8H_2O$, aus (DITTE).

$Li_6V_4O_{13} + 15H_2O$, erhielt RAMMELSBERG aus der Lösung des Lithiumorthovanadats in möglichst wenig Salpetersäure als weisse, feinstrahlige Krystallgruppen.

$Li_4V_6O_{17} + 16H_2O$, orangerothe Krystalle, die auf Zusatz von Essigsäure zu der durch Kochen von Lithiumcarbonatlösung mit überschüssigem Vanadinpentoxyd erhaltenen Flüssigkeit und starken Eindampfen derselben sich bilden (DITTE). Diese sauren Salze verlieren in der Hitze ihr Krystallwasser, ohne zu schmelzen, und färben sich dabei dunkelbraun.

$Li_8V_2O_9 + H_2O$, fällt als weisser, krystallinischer Niederschlag auf Zusatz einer gesättigten Lösung von Vanadinpentoxyd in Lithiumcarbonat zu stark überschüssiger, heisser, concentrirter Lithionlauge. Bei längerem Verweilen desselben in der Mutterlauge entsteht das Salz $Li_8V_2O_9 + 14H_2O$.

RAMMELSBERG hat noch folgende Salze dargestellt:

$Li_{10}V_{12}O_{35} + 30H_2O$, sehr leicht lösliche, rothe Krystalle aus der mit wenig Essigsäure versetzten Lösung des Lithiummetavanadats;

$Li_6V_8O_{23} + 12H_2O$, kleine, rothe, durchsichtige Krystalle aus Lösungen des Ortho- und Metavanadats in verdünnter Essigsäure;

$Li_4V_6O_{17} + 15H_2O$, rothe Prismen aus der mit Salpetersäure versetzten Lösung des Metavanadats. Auch ein Salz mit $11H_2O$ wurde erhalten, ferner aus der essigsauren Lösung des normalen Vanadats ein braunrothes Salz, $Li_4V_6O_{17} + 3H_2O$;

$Li_3V_5O_{14} + 7H_2O$, körniges, orangerothes Salz, in Wasser sehr schwer löslich, aus der Mutterlauge von dem Salz $Li_6V_8O_{23} + 12H_2O$.

Ammoniummetavanadat, $(NH_4)VO_3$. Dies Salz bildet das Ausgangsmaterial zur Darstellung der Vanadinverbindungen. Es scheidet sich immer in Form eines weissen Pulvers oder kleiner, körniger Krystalle aus, wenn man die wässrige Lösung eines Alkalivanadats mit Salmiak in Stücken versetzt. Man kann auch eine gesättigte Salmiaklösung zur Fällung benutzen. Besonders bei Zusatz von Alkohol ist die Fällung quantitativ und kann zur Bestimmung von Vanadin dienen. Man wäscht das gefallte Ammoniumvanadat erst mit Salmiaklösung, dann mit Weingeist und trocknet es bei einer Temperatur unter 30°. In höherer Temperatur färbt es sich schwach gelblich unter Verlust von etwas Ammoniak. In 1 Liter kaltem Wasser lösen sich sehr langsam 10 Grm., in heissem Wasser 64 Grm., aber in bereits theilweise zersetztem Zustande. Nach GUYARD liegt das Maximum der Löslichkeit bei 70°. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung, auch in verschlossenen Gefässen, wird dieselbe roth. Um das Salz umzukrystallisiren, muss man den warmen Lösungen etwas Ammoniak zusetzen, wodurch die Lösung farblos bleibt. Das Salz färbt sich beim Erhitzen citrongelb, dann dunkelbraun, dann rostbraun. Bei raschem Erhitzen bilden sich unter Entweichen von Ammoniak mehr oder weniger complexe Verbindungen, Trioxyd, Vanadiumnitrid, Vanadinpentoxyd. Bei langem Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoff entsteht nur Pentoxyd.

Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Galläpfelaufguss eine schwarze Flüssigkeit, die aber bei längerem Stehen verblasst; Gallussäure verhält sich

ähnlich, giebt aber auch einen Niederschlag [WAGNER (68)]; Pyrogallussäure giebt eine tiefblauschwarze, als Tinte verwendbare Flüssigkeit.

Ammoniumtetravanadat, $(NH_4)_2V_4O_{11} + 4H_2O$. BERZELIUS erhielt dies Salz durch Sättigen von Ammoniakwasser mit Vanadinpentoxyd und Verdunsten der Lösung. Nach GUYARD kann man die Lösung bei einer Temperatur von nicht über 60° eindampfen. Nach v. HAUER (69) versetzt man die siedend heisse Lösung des Ammoniummetavanadats mit Essigsäure, bis der anfangs gebildete Niederschlag wieder gelöst ist. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in röthlichen Krystallen aus. Durch Alkohol wird das Salz aus einer wässrigen Lösung als citrongelbes Pulver gefällt.

DITTE versetzt die heiss gesättigte Lösung des Metavanadats mit einigen Tropfen Essigsäure und verdampft die rothe Lösung im Vacuum. Es scheidet sich das Salz $(NH_4)_2V_4O_{11} + 3H_2O$ in granatrothen Prismen mit goldigem Reflex aus. Das Salz ist leicht löslich in Wasser; aus der Lösung scheiden sich bei längerem Stehen gelbe Blättchen des Hexavanadats ab.

Ammoniumhexavanadat, $(NH_4)_2V_6O_{16}$, bildet sich beim Kochen einer Lösung eines neutralen Vanadats oder des Tetravanadats in kleinen, durchsichtigen, gelben, sechseckigen Plättchen, welche in kaltem und in heissem Wasser wenig löslich sind. Es bildet sich leicht bei Einwirkung von Essigsäure auf Ammoniummetavanadat.

Das Hydrat $(NH_4)_2V_6O_{16} + 5H_2O$ scheidet sich aus der rothen, stark essigsauren Lösung des Metavanadats beim Verdunsten derselben über Vitriolöl in Form dunkelrother, undurchsichtiger Krystalle aus, welche in Wasser unlöslich sind (DITTE). NORBLAD beschreibt das Trivanadat als goldglänzendes Pulver, welches bei 350° alles Ammoniak verliert.

$(NH_4)_4V_{10}O_{27} + 10H_2O$ hat RAMMELSBERG (61) durch freiwilliges Verdunsten der mit Essigsäure eben dauernd rothgelb gefärbten Lösung des Metavanadats in schönen, rothen Krystallen erhalten.

$(NH_4)_3V_7O_{19} + 2H_2O$, gelbrothes Pulver aus der essigsauren Lösung erhalten (RAMMELSBERG).

$(NH_4)_4V_6O_{17}$, durch Einwirkung von Vanadinpentoxyd auf eine Lösung von neutralem Ammoniumoxalat in rubinrothen Krystallen erhalten, die je nach der Temperatur 4 oder 6 Mol. H_2O enhalten (DITTE).

Kalium-Ammoniumvanadat, $K_2V_4O_{11}\cdot(NH_4)_2V_6O_{16} + 9H_2O$, rothe Prismen, die aus einer Lösung von stark mit Essigsäure vermischtem Ammoniummetavanadat und einer essigsauren Lösung von Kaliumsilicat im Vacuum auskrystallisiren [DITTE (63)].

Natrium-Ammoniumvanadat, $Na_2V_4O_{11}\cdot(NH_4)_4V_4O_{11} + 15H_2O$, entsteht in analoger Weise.

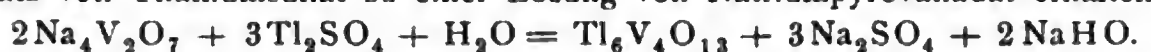
Thalliumorthovanadat, Tl_3VO_4, wurde von CARNELLEY (67) durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Vanadinpentoxyd und 3 Mol. Thalliumcarbonat dargestellt. Die Schmelze ist roth; Vol.-Gew. 8·6. schwer löslich in Wasser 1:1000 bei 15°.

Thalliumpyrovanadat, $Tl_4V_2O_7$, fällt auf Zusatz von Thalliumsulfat zu einer Lösung von Natriumorthovanadat, wobei die Lösung alkalisch wird. Das Salz ist auch auf trockenem Wege dargestellt worden. Gelbes Pulver vom Vol.-Gew. 8·4. 1 Thl. Salz löst sich in 4996 Thln. kalten, 3840 Thln. heissen Wassers (CARNELLEY).

Thalliummetavanadat, $TlVO_3$. Durch Zusammenschmelzen von äquivalenten Mengen Thalliumcarbonat und Vanadinpentoxyd erhält man eine blättrige, dunkelgefärbte Masse vom Vol.-Gew. 6.019 bei 17°, löslich in 11504 Thln. kalten, 4856 Thln. heissen Wassers.

Carnelley hat ferner noch folgende Salze dargestellt, die vielleicht Doppelsalze oder nur Gemische sind.

$Tl_6V_4O_{13}$ oder $2TlVO_3 \cdot Tl_4V_2O_7$, gelbes Pulver vom Vol.-Gew. 4·59, auf Zusatz von Thalliumsulfat zu einer Lösung von Natriumpyrovanadat erhalten,

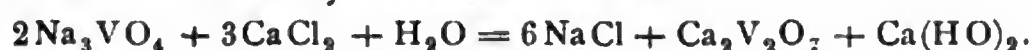


$$2Na_4V_2O_7 + 3Tl_2SO_4 + H_2O = Tl_6V_4O_{13} + 3Na_2SO_4 + 2NaHO.$$

$Tl_{12}V_{10}O_{31}$, gelber Niederschlag vom Vol.-Gew. 7·86 auf Zusatz von Thalliumsulfat zu einer Lösung von Natriumpyrovanadat, welche überschüssige Vanadinsäure enthält; löslich in 9372 Thln. kaltem und 3366 Thln. heissem Wasser.

$Tl_{12}V_{14}O_{41}$, schmutzig-weisser, krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von Thalliumsulfat zu einer Lösung von Ammoniumvanadat.

Calciumpyrovanadat, $Ca_2V_2O_7$. Nach Roscoe fällt auf Zusatz von Chlorcalcium zu einer Lösung von Natriumorthovanadat nicht Calciumorthovanadat, sondern ein Gemisch von Pyrovanadat und Kalk:



$$2Na_3VO_4 + 3CaCl_2 + H_2O = 6NaCl + Ca_2V_2O_7 + Ca(HO)_2.$$

Aus Natriumpyrovanadat fällt Chlorcalcium das Kalksalz als amorphen Niederschlag ohne Beimischung von Kalk.

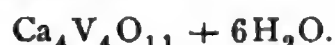
Ditte (70) hat das Hydrat $Ca_2V_2O_7 + 2H_2O$ in farblosen Nadeln erhalten.

Calciummetavanadat, $Ca(VO_3)_2 + 4H_2O$, erhält man durch Verdunsten eines Lösungsgemisches von Chlorcalcium und Ammoniummetavanadat. Nach Berzelius bildet das Salz weisse Krystallkrusten, Norblad hat es in gelblich weissen Krystallwarzen erhalten. Ueber Schwefelsäure verliert das Salz 2 Mol. Wasser, den Rest bei 180°. Es ist leicht löslich in Wasser und wird durch Alkohol aus der Lösung nicht gefällt. In der Hitze schmilzt es und giebt beim Erkalten eine krystallinische Masse.

Calciumtetravanadat, $CaV_4O_{11} + 9H_2O$, von Berzelius durch Umsetzung von Chlorcalcium und Ammoniumtetravanadat erhalten. Aus der Lösung krystallisiren beim freiwilligen Verdunsten grosse, orangerothe Krystalle, die an der Luft beständig sind. Das Salz schmilzt in der Hitze zu einer in Wasser unlöslichen Masse.

Manasse (71) hat folgende Salze dargestellt:

$Ca_3V_8O_{23} + 15H_2O$, rothe Täfelchen, aus einem Gemenge äquivalenter Mengen Kaliumdivanadat und Chlorcalcium durch Zusatz überschüssiger Essigsäure gewonnen.



$Ca_4V_4O_{11} + 6H_2O$.

$Ca_3V_{14}O_{38} + 7H_2O$, rothes Pulver aus der heissen, wässrigen Lösung des vorigen Salzes.

$Ca_3V_{16}O_{43} + 26H_2O$, rothe Krystalle, durch Verdampfen einer mit Essigsäure versetzten Lösung äquivalenter Mengen Kaliummetavanadat und Chlorcalcium erhalten.

Nach Ditte bildet das Calciumhexavanadat, $CaV_6O_{16} + 12H_2O$, goldglänzende Krystalle.

Calciumkaliumvanadat, $CaK_8V_{20}O_{55} + 21H_2O$, krystallisirt aus der Mutterlauge des vorigen Salzes beim Eindampfen mit Essigsäure in goldbraunen Schuppen.

Calciumvanadat-Chlorcalcium, $Ca_3(VO_4)_2 \cdot CaCl_2$ oder $Ca(CaCl)VO_4$ (Calciumvanadinwagnerit), ist von HAUTEFEUILLE durch Zusammenschmelzen von Vanadinpentoxyd mit überschüssigem Chlorcalcium und Behandeln der Schmelze mit Wasser in diamantglänzenden, rhombischen Krystallen vom Vol.-Gew. 4·01 dargestellt worden.

Strontiumorthovanadat, $Sr_3(VO_4)_2$, bildet sich nach DITTE in Form durchsichtiger, gelblicher Krystallblättchen durch Erhitzen von Vanadinpentoxyd mit einem Gemisch von Jodnatrium und Jodstrontium.

Strontiummetavanadat, $Sa(VO_3)_2 + 4H_2O$, scheidet sich aus dem Lösungsgemisch von Chlorstrontium und Ammoniummetavanadat nach einiger Zeit in farblosen, mikroskopischen Prismen des monoklinen Systems aus (NORBLAD). Das Salz ist an der Luft beständig, verliert über Vitriolöl 2 Mol. Wasser, den Rest bei 280°; wenig löslich in kaltem Wasser; schmilzt ziemlich leicht zu einem dunkelbraunen Glase.

Strontiumtetravanadat, $SrV_4O_{11} + 9H_2O$, entsteht durch Umsetzung von Chlorstrontium und Alkalitetravanadat. Bei freiwilligem Verdunsten der Lösung scheiden sich grosse, orangerothe Krystalle aus, die an der Luft beständig und in Wasser ziemlich löslich sind. Längeres Behandeln mit Wasser zersetzt das Salz unter Abscheidung eines gelben, unlöslichen Rückstandes [BERZELIUS, v. HAUER (73)].

NORBLAD hat aus Natriumtetravanadat und Chlorstrontium auf Zusatz von Alkohol das Salz $SrV_{14}O_{39}$ in orangefarbenen, monoklinischen Tafeln erhalten, ebenso MANASSE. Das Salz wird durch heisses Wasser unter Abscheidung von $Sr(VO_3)_2$ zersetzt.

Aus der filtrirten Lösung wird durch Alkohol das Salz $SrV_8O_{21} + 11H_2O$ als gelbrothes Pulver gefällt.

Strontiumtrivanadat, $2Sr(V_3O_8)_2 + 27H_2O$. Dies Salz entsteht nach v. HAUER durch Zusatz von Chlorstrontium zu einer schwach essigsauren Lösung von Natriumtetravanadat und Erhitzen auf 100°. Man filtrirt die tiefrothe Lösung von einem hellgelben Niederschlag und verdampft dieselbe bei gelinder Wärme. Die Krystalle werden aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt. Die grossen, rothen, luftbeständigen Krystalle verlieren bei 100° 17 Mol. Wasser, in höherer Temperatur den Rest und schmelzen dann zu einer dunkelrothen, beim Erstarren krystallisirenden Masse. Die wässrige Lösung des Salzes zersetzt sich leicht.

$Sr_3V_8O_{23} + 14H_2O$ scheidet sich nach MANASSE (71) in rothbraunen Krystallen aus, wenn das warme Lösungsgemisch von Kaliumtetravanadat und überschüssigem Chlorstrontium mit Alkohol versetzt wird.

Strontium-Kaliumvanadate entstehen nach MANASSE durch Krystallisation aus den Lösungsgemischen concentrirter Lösungen von Kaliumdivanadat und Chlorstrontium. Der Wassergehalt derselben steigt mit der Concentration der Lösungen. Dargestellt wurden:

$K_2Sr_2V_{14}O_{39} + 20H_2O$, rothgelbe, rhombische Blättchen;

$K_2Sr_3V_{14}O_{39} + 30H_2O$, gelbe bis dunkelrothe, monokline Prismen;

$K_4Sr_2V_{14}O_{39} + 18H_2O$, röthliche Nadeln und Prismen.

Bariumpyrovanadat, $Ba_2V_2O_7$, weisser Niederschlag aus Natriumpyrovanadat und Chlorbarium; wenig löslich in Wasser (ROSCOE).

Bariumvanadat, $Ba(VO_3)_2$, ist von DITTE durch Erhitzen von Vanadinpentoxyd mit Bromnatrium, welches etwas Brombarium enthielt, dargestellt

worden. Kleine, glänzende, etwas gelbliche Krystalle, wenig löslich in Wasser. Das Salz schmilzt bei Glühhitze zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Das Hydrat, $Ba(VO_3)_2 + H_2O$, wird nach BERZELIUS durch Chlorbarium aus einer Lösung von Ammoniummetavanadat als gelatinöser, gelblicher Niederschlag gefällt, welcher sich zu einem weissen Pulver zusammenzieht. Dasselbe besteht nach NORBLAD aus durchsichtigen, mikroskopischen Krystallkörnern. Das Salz ist etwas löslich in Wasser. Bei 200° verliert es das Krystallwasser, wird gelb und nach dem Erkalten wieder weiss; schmilzt in Glühhitze zu einem rothgefärbten Glase.

$Ba_3V_{10}O_{28} + 29H_2O$, wurde von BERZELIUS als Bariumtetravanadat beschrieben; v. HAUER stellte die Zusammensetzung fest. BERZELIUS erhielt das Salz auf Zusatz von Alkohol zu einem Lösungsgemisch von Chlorcalcium und Kaliumtetravanadat als gelblichen, in Wasser wenig löslichen Niederschlag. Durch Verdunstung der wässrigen Lösung erhält man kleine, orangegelbe Krystalle.

Nach v. HAUER (69) entsteht durch allmählichen Zusatz von Chlorbariumlösung zu einer ziemlich concentrirten Lösung von Kaliumtetravanadat ein amorpher, orangefarbener Niederschlag, aus dessen Lösung in Essigsäure sich deutliche Krystalle abscheiden.

NORBLAD hat das Salz durch Vermischen siedender, concentrirter Lösungen von äquivalenten Mengen Chlorbarium und Natriumtetravanadat als amorphen, orangefarbenen Niederschlag erhalten, der in der Ruhe sich in rothe Krystalle umwandelt.

Die monoklinen Prismen verlieren über Vitriolöl 13·77 §, im Vacuum 15·07§, bei wochenlangem Erhitzen auf 100° 16·74§, beim Glühen alles Wasser. Das Salz löst sich in 5200 Thln. Wasser von 20 bis 25°; es wird durch siedendes Wasser zersetzt.

$Ba_4V_{10}O_{29} + 24H_2O$ ist von NORBLAD erhalten worden. Beim Mischen heisser Lösungen von Natriumtetravanadat und Bariumnitrat entsteht ein gelber, allmählich krystallisirender Niederschlag von der Zusammensetzung des Bariummetavanadats. Die filtrirte Lösung giebt bei langsamer Verdunstung zunächst orange Krystalle des vorhergehenden Salzes und dann aus der Mutterlauge Prismen des obigen Zehnviertel-Salzes.

$Ba_2V_6O_{17} + 14H_2O$, orangerothe Prismen, durch Erhitzen von Vanadinpentoxyd mit Bromnatrium und etwas Brombarium erhalten [DITTE (72)].

Magnesiummetavanadat, $Mg(VO_3)_2 + 6H_2O$, wurde von DITTE (70) aus der Lösung von Vanadinsäure und basischem Magnesiumcarbonat in Form durchsichtiger Krystallwarzen erhalten. BERZELIUS hat das Metavanadat dargestellt durch Erhitzen von Vanadinpentoxyd, Magnesia alba und Wasser und Eindampfen der Lösung bis zur Syrupsconsistenz. Das Salz ist ziemlich löslich in Wasser.

Magnesiumtetravanadat, $MgV_4O_{11} + 8H_2O$. Das Lösungsgemisch eines Alkalitetravanadats und eines Magnesiumsalzes giebt nach BERZELIUS beim Eindampfen kleine, gelbe Krystallblätter. Alkohol fällt daraus ein gelbes Pulver. Nach v. HAUER kann man Magnesiumsulfatlösung mit Ammoniumtetravanadat fällen. Das Salz lässt sich aus Wasser umkrystallisiren. Man erhält das Salz in rothen, durchsichtigen Krystallen auf Zusatz von Essigsäure zu einer heissen Lösung von Ammoniummetavanadat und überschüssigem Chlormagnesium.

$2(Mg_2V_6O_{19}) + 19H_2O$ scheidet sich nach MANASSE aus einer heissen Lösung von Kaliumdivanadat und überschüssigem Magnesiumsulfat in triklinen, schwer löslichen Krystallen aus.

$Mg_3V_{10}O_{28} + 28H_2O$ ist von SUGUIRA und BAKER (74) durch Kochen von Magnesia alba und amorpher Vanadinsäure und Zusatz von Essigsäure zu der farblosen Lösung dargestellt worden. Dunkelbraune und röthliche Krystalle von gleicher Zusammensetzung. Erstere haben das Vol.-Gew. 2·199 bis 18°, letztere 2·167 bei 18°.

Aluminiumvanadat, $Al_2O_3 \cdot 3V_2O_5$, ist nach BERZELIUS ein weisser, in Wasser kaum löslicher Niederschlag.

Manganvanadate. BERZELIUS hat durch Mischen von überschüssigem Manganchlorür mit einer Lösung von Kaliummetavanadat und Fällen mit Alkohol Manganometavanadat als ockergelbes Pulver erhalten. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde es in kleinen, dunkelbraunen, fast schwarzen Krystallen erhalten. RADAU (64) hat das Salz $Mn(VO_3)_2 + 4H_2O$ durch Fällen einer heissen Lösung von Kaliummetavanadat mit Manganosulfat in geringem Ueberschuss dargestellt. Der rothbraune Niederschlag ist in kaltem Wasser wenig löslich. Das Salz verliert bei 120° 15·59, bei 200° 20·71 % Wasser und schmilzt in höherer Temperatur zu einer grauschwarzen Masse.

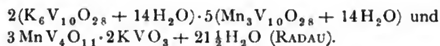
Kalium-Manganometavanadat, $7Mn(VO_3)_2 \cdot 2KVO_3 + 25H_2O$, entsteht, wenn man statt heisser verdünnter, kalte concentrirte Lösungen von Mangansulfat und Kaliummetavanadat zusammenbringt. Ockerbrauner Niederschlag.

$11Mn(VO_3)_2 \cdot 2KVO_3 + 8H_2O$, kleine, dunkelrothbraune Krystalle, die man erhält, wenn man das vorhergehende Salz in viel Wasser löst und die Lösung verdunsten lässt.

$3(3MnO \cdot 4V_2O_5 + 13\frac{1}{2}H_2O) \cdot 3K_2O \cdot 4V_2O_5 + 13\frac{1}{2}H_2O$, dunkelbraune, kleine Krystalle aus der Mutterlauge von der Darstellung des Metavanadats.

$2MnO \cdot K_2O \cdot 5V_2O_5 + 16H_2O$, schöne, rothe Krystalle aus der durch genügenden Zusatz von Essigsäure roth gewordenen Lösung von Kaliumvanadat und Mangansulfat, in kaltem Wasser wenig löslich. Dies Salz, $KMnV_5O_{14} + 8H_2O$, ist vielleicht ein Doppelsalz $(KVO_3 + 4H_2O) \cdot (MnV_4O_{11} + 4H_2O)$.

Ein Salz $KMnV_5O_{14}$ mit etwas weniger Krystallwasser wurde durch Mischen concentrirter Lösungen von $K_3V_5O_{14}$ und Mangansulfat als ockergelber Niederschlag erhalten. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen erfolgen die Doppelsalze:



$$2(K_6V_{10}O_{28} + 14H_2O) \cdot 5(Mn_3V_{10}O_{28} + 14H_2O) \text{ und}$$
$$3MnV_4O_{11} \cdot 2KVO_3 + 21\tfrac{1}{2}H_2O \text{ (RADAU)}.$$

Nickelvanadat, $Ni_3(VO_4)_2$, entsteht nach DITTE (72) durch Erhitzen von Vanadinpentoxyd mit Nickelbromür und einem grossen Ueberschuss von Bromnatrium. Nach Behandlung der Schmelze mit Wasser und dann mit verdünnter Salpetersäure bleiben schöne, grüne, prismatische Nadeln zurück. Dieselben sind nicht schmelzbar, unlöslich in Salpetersäure. Schmelzendes Kaliumcarbonat greift sie langsam an, leicht lösen sie sich in Kaliumbisulfat.

BERZELIUS hat gelbes, in Wasser lösliches Metavanadat aus Nickelchlorür und Kaliummetavanadat durch Fällen der Lösung mit Alkohol dargestellt. Nach DITTE (70) entsteht das Metavanadat $Ni(VO_3)_2$, wenn man Ammoniummetavanadat mit einem Ueberschuss einer mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von Nickelnitrat mischt und zum Kochen erhitzt, in grünlich-gelben Prismen.

Aus der bräunlich-grünen Mutterlauge erhält man grössere Krystalle von grünlich-brauner Farbe, welche das Hydrat $Ni(VO_3)_2 + 3H_2O$ darstellen.

RADAU hat folgende Doppelsalze dargestellt:

$(2KVO_3 + 4\frac{1}{2}H_2O) \cdot 5(NiV_2O_6 + 4\frac{1}{2}H_2O$, grüner, krystallinischer Niederschlag aus dem kalten Lösungsgemisch von Kaliumvanadat und Nickelsulfat.

$K_2Ni_3V_{10}O_{29} + 17H_2O$ oder $3Ni(VO_3)_2 + K_2V_4O_{11} + 17H_2O$, kleine, strohgelbe Nadeln, aus verdünnteren Lösungen in der Siedehitze erhalten.

$2KNiV_5O_{14} + 16\frac{1}{2}H_2O$ oder $K_2O \cdot 2NiO \cdot 5V_2O_5 + 16\frac{1}{2}H_2O$, grüngelber Niederschlag auf Zusatz von Essigsäure zu dem heissen Lösungsgemisch von Kaliumvanadat und Nickelsulfat.

$(K_8V_{14}O_{39} + 23H_2O) \cdot 2(Ni_4V_{14}O_{39} + 23H_2O)$, durch Umsetzung von Kaliumpyrovanadat mit Nickelsalzen.

Kobaltmetavanadat ist nach BERZELIUS ein röthlich strohgelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag. Nach DITTE scheidet sich erst beim Erhitzen des mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösungsgemisches von Ammoniumvanadat und überschüssigem Kobaltnitrat ein Niederschlag aus, welcher sich bald in granatrothe, rhombische Prismen des Hydrats $Co(VO_3)_2 + 3H_2O$ verwandelt, löslich in Wasser. Nach RADAU ist dies ein saures Salz. Derselbe beschreibt noch folgende Doppelsalze.

$2KCoV_5O_{14} + 16\frac{1}{2}H_2O$ oder $K_2O \cdot 2CoO \cdot 5V_2O_5 + 16\frac{1}{2}H_2O$, rothgelber, krystallinischer Niederschlag aus der Lösung von Kaliummetavanadat und Kobaltsulfat bei gewöhnlicher Temperatur, fällt auch aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung beider Salze beim Eindampfen in granatrothen Krystallen, ebenso durch Anwendung von $K_3V_5O_{14}$ oder $K_4V_2O_7$.

$K_2Co_3V_{14}O_{39} + 21H_2O$ oder $K_2O \cdot 3CoO \cdot 7V_2O_5 + 21H_2O$ oder $2KVO_3 \cdot 3CoV_4O_{11} + 21H_2O$, gelbbraune Krystallnadeln aus verdünnter Kaliumvanadat- und Kobaltsulfatlösung in der Wärme.

Cadmiummetavanadat, $Cd(VO_3)_2$, nach BERZELIUS gelber, allmählich weiss werdender Niederschlag; nach DITTE feine, glänzend hellgelbe Nadeln.

Cadmiumorthovanadat, $Cd_3(VO_4)_2$, entsteht nach DITTE, wenn man Cadmiumnitrat im Ueberschuss in eine heisse Lösung von Ammoniumvanadat giesst und die Flüssigkeit mit dem gelbweissen Niederschlag zum Sieden erhitzt, wobei dieser krystallinisch wird.

Wenn der Niederschlag auf Zusatz von Essigsäure in Lösung gebracht wird, so erhält man aus der rothen Flüssigkeit kleine, orangegelbe Krystalle des Hexavanadats, $CdV_6O_{16} + 2H_2O$.

RADAU hat folgende Doppelsalze dargestellt:

$2K_2O \cdot 7CdO \cdot 5V_2O_5 + 2H_2O$, gelblich weisser Niederschlag aus Kaliummetavanadat und Cadmiumsulfat;

$K_2O \cdot CdO \cdot 3V_2O_5 + 9H_2O$ oder $2KVO_3 \cdot CdV_4O_{11} + 9H_2O$, bräunlich rothe Krystallnadeln aus der Lösung von $K_3V_5O_{14}$ und $CdSO_4$ nach Abfiltriren eines weissgelben Niederschlags.

Kupfermetavanadat, nach BERZELIUS gelber Niederschlag, welcher sich in Wasser löst und bei dessen Verdunsten sich eine dunkelgelbe, amorphe Masse bildet.

Kupferpyrovanadat, $Cu_2V_2O_7$, nach BERZELIUS gelbe, krystallinische Krusten aus Kupfersulfat und Kaliumdivanadat. Eine sehr verdünnte Lösung von Kupfersulfat giebt nach DITTE mit Ammoniumvanadat einen Niederschlag, der sich beim Erhitzen wieder auflöst, aber bei Ueberschuss des Sulfats dauernd

bleibt. Beim Kochen der Mutterlauge krystallisirt das Salz in gelbgrünen Blättchen von der Zusammensetzung $Cu_2V_2O_7 + 3H_2O$. Nach RADAU besteht der Niederschlag aus Orthovanadat und Pyrovanadat.

$(K_2O \cdot 3V_2O_5 + 11\frac{1}{2}H_2O) \cdot 2(CuO \cdot 3V_2O_5 + 11\frac{1}{2}H_2O)$ oder $KCuV_9O_{24} + 17H_2O$, aus $K_3V_5O_{14}$ und Kupfersulfatlösungen in der Siedehitze, gelbbraune Krystalle.

Bleiorthovanadat, $Pb_3(VO_4)_2$, weisser Niederschlag aus Natriumorthovanadatlösung und Bleiacetat (ROSCOE).

Bleipyrovanadat, $Pb_2V_2O_7$. Dies Salz kommt, gewöhnlich zinkhaltig, in der Natur vor als Descloizit. Es entsteht beim Fällen einer mit Essigsäure angesäuerten Bleinitratlösung mit Ammoniumvanadat, gelbe Krystallnadeln. Das Salz $3PbO \cdot 2V_2O_5$ oder $Pb_2V_2O_8 \cdot Pb(VO_3)_2$ entsteht nach ROSCOE durch Mischen der Lösungen von Natriumpyrovanadat und Bleiacetat als hellgelber Niederschlag.

Bleimetavanadat, $Pb(VO_3)_2$, nach BERZELIUS gelber, gelatinöser Niederschlag durch Fällen von Bleizucker mit einem Metavanadat, oder auch Tetravanadat, wenn Bleiacetat im Ueberschuss ist. Das Salz schmilzt sehr leicht zu einer röthlich-gelben Masse. Salpetersäure löst es farblos. Beim Erhitzen der Lösung fällt ein braunes, sehr vanadinsäurereiches Salz aus.

Das Bleimetavanadat bildet den natürlich vorkommenden Dechenit.

Bleitetravanadat, PbV_4O_{11}, wird nach BERZELIUS aus Bleinitratlösung durch Kaliumtetravanadat als schön gelber Niederschlag gefällt. Durch Erhitzen mit Sodalösung wird dem Salz die Hälfte Vanadinsäure entzogen.

DITTE hat das Salz durch Erhitzen eines Gemenges von Vanadinpentoxyd, Jodblei und Jodnatrium erhalten. Es bleibt bei Behandlung der Schmelze mit Wasser in kleinen, durchsichtigen, gelben Krystallen zurück, welche sich in Salpetersäure leicht lösen.

Silberorthovanadat, Ag_3VO_4, fällt nach ROSCOE aus Natriumorthovanadat auf Zusatz von Silbernitrat als orangerother Niederschlag, der in Ammoniak, sowie in Salpetersäure leicht löslich ist. Wenn die Silberlösung nicht völlig neutral ist, so fällt auch Pyrosulfat aus.

Silberpyrovanadat, $Ag_4P_2O_7$, schweres gelbes Pulver aus Natriumpyrovanadat und Silbernitrat (ROSCOE). DITTE hat das Salz durch Lösen des aus Ammoniumvanadat und Silbernitrat erhaltenen Niederschlags in schmelzendem Silbernitrat in Form goldglänzender Blättchen erhalten. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung derselben über Schwefelsäure entstehen Krystallwarzen der Verbindung $6AgVO_3 \cdot 4NH_3 + 2H_2O$.

Silbermetavanadat, $AgVO_3$, fällt nach BERZELIUS durch Umsetzung von Alkalimetavanadat und Silbernitrat als gelber, bald weiss werdender Niederschlag, der beim Erwärmen wieder gelb wird. Das Salz ist sehr löslich in verdünnter Salpetersäure. Die ammoniakalische Lösung ist hellgelb und giebt beim Verdunsten Krystalle von Ammoniak-Silbervanadat.

Silbertetravanadat, $Ag_2V_4O_{11}$, dunkelgelbe Masse, in Wasser wenig, in Ammoniak leicht löslich (BERZELIUS).

Vanadinsaure Vanadinoxyde. Als solche kann man mehrere intermediäre Vanadinoxyde ansehen, deren Existenz zum Theil indessen zweifelhaft ist. BERZELIUS beschreibt folgende Oxyde:

1. Purpurfarbenes Oxyd. Wennn man Vanadintetraoxydhydrat einige Zeit an der Luft stehen lässt und dann Wasser darauf giesst, so färbt sich dieses

grün. Man filtrirt die grüne Lösung ab. Wäscht man den Niederschlag wiederum mit Wasser, so filtrirt eine bräunliche Flüssigkeit, alsdann weiter eine schön purpurrothe, bis schliesslich das Filtrat farblos wird. In der purpurfarbenen Lösung nimmt BERZELIUS ein stark basisches Vanadat des Vanadintetroxyds an.

2. Bivanadat des Vanadintetroxyds, $V_2O_4 \cdot 2V_2O_5$ (oder $V_2O_3 \cdot V_4O_{11}$?). Wenn man das Divanadyltetrahydroxyd an der Luft trocknen lässt, dann etwas Wasser zusetzt, so wird dies tief dunkelgrün. Aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten im Vacuum eine schwarze, amorphe Masse ab, die in Wasser völlig löslich ist. Dieselbe Verbindung entsteht durch Mischen der neutralen Lösung eines Divanadylsalzes mit neutralem Kaliumvanadat, wobei sich direkt, oder bei verdünnten Lösungen auf Zusatz von Salmiak, ein dunkles Pulver ausscheidet. Der Körper ist unlöslich in absolutem, löslich in 86grädigem Alkohol. Die Lösungen zeigen in gehöriger Verdünnung eine schöne grüne Farbe. Ueberschüssiges Aetzkali fällt aus denselben ein Hypovanadat. Auch durch direkte Vereinigung von Vanadintetroxyd und Vanadinpentoxyd auf trockenem Wege erhält man diese Verbindung.

3. Tetravanadat des Vanadintetroxyds, $V_2O_4 \cdot 4V_2O_5$, entsteht durch Vermischen des vorigen Salzes mit Kaliumtetravanadat. Es ist grün und seine wässrige Lösung gelblich grün. Es ist weniger löslich als das vorige und wird durch Salmiak vollständiger gefällt.

4. Pervanadat des Vanadintetroxyds. Alle diese grünen und purpurrothen Lösungen oxydiren sich an der Luft, indem sie grüngelb, dann orange werden. Bei Verdampfung dieser Lösungen scheiden sich hell orangegelbe Krystalle aus, die beim Erhitzen unter Wasserabgabe grün werden. Der Körper löst sich in seinem 22·5fachen Gewicht Wasser, ist also löslicher als Vanadinsäure.

Uebervanadinsäure. HAUTEFEUILLE (75) hat gefunden, dass die Alkalivanadate während ihrer Schmelzung aus der Luft eine gewisse Menge Sauerstoff aufnehmen. Beim Erkalten tritt bei etwa 600° die Erscheinung des Spratzens ein, indem der absorbirte Sauerstoff entweicht. Die Menge desselben ist verschieden nach der Natur der Basis und nach dem Verhältniss von Basis zu Säure in dem geschmolzenen Salz; sie nimmt zu mit dem Säuregrad.

Nach BARRESWIL (76) giebt eine saure Lösung von Ammoniumvanadat mit Wasserstoffsuperoxyd eine rothe Färbung.

WERTHER (77) hat gezeigt, dass Aether, der Wasserstoffsuperoxyd gelöst enthält, mit Vanadinsäure in saurer Lösung eine intensiv rothe Färbung giebt, wenn die Flüssigkeit $\frac{1}{40000}$ Vanadinpentoxyd enthält, und bei $\frac{1}{84000}$ noch eine rosa Färbung. Ebenso wirkt ozonhaltiger Aether und ozonisirtes Terpentinöl, während durch Phosphor ozonisirter Sauerstoff oder aus Bariumsuperoxyd oder Kaliumbichromat entwickelter Sauerstoff nicht einwirkt.

Vanadinsaures Vanadinoxyd hat MANASSE durch Auflösen oxydhaltigen Vanadinpentoxyds in Kalilauge als dunkelblaues Pulver erhalten. Der Körper ist als $V_2O_5 \cdot 3V_2O_4$ oder $V_4O_9 \cdot 2V_2O_4$ anzusehen.

Schwarzes Vanadintrioxyd geht an der Luft in Folge von Sauerstoffaufnahme und Feuchtigkeit nach ROSCOE in eine hellgraugrüne Verbindung über, die nach BRIELESY (78) die Zusammensetzung $V_2O_4 \cdot 2V_2O_5 + 8H_2O$ besitzt.

Ein anderes Oxyd, $3(V_2O_4 \cdot V_2O_5) + 8H_2O$, entsteht durch gelindes Erhitzen des entsprechenden Ammoniumsalzes. Es ist hygroskopisch und färbt sich dunkelgrün.

Salze solcher Oxyde werden durch Zusatz von Alkalimetavanadat zu der blauen Lösung von schwefelsaurem Vanadindioxyd und Hinzufügen von Alkali in metallglänzenden, purpurnen oder dunkelgrünen Krystallen erhalten.

$2Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2V_2O_4 + 13H_2O$. Vanadinsäure wird durch wässrige schweflige Säure unter Zusatz von kleinen Mengen Schwefelsäure reducirt. Nachdem durch Kochen sämmtliches Schwefeldioxyd entfernt ist, setzt man eine Lösung von Vanadinsäure in überschüssigem Aetznatron zu und säuert nach einiger Zeit die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure an, erhitzt zum Sieden und filtrirt. Aus dem erkalteten Filtrat wird durch Zusatz von Natriumacetat das obige Salz in schwarzen, glänzenden, hexagonalen Prismen gefällt, die bei 15° das Vol.-Gew. 1·327 besitzen.

$2K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2V_2O_4 + 6H_2O$ wird in analoger Weise dargestellt und bildet kleine, dunkle Krystalle. Daneben entsteht ein unlösliches purpurfarbenes Salz, welches durch nochmalige Behandlung mit Wasser entfernt wird. Die filtrirte Lösung giebt dann beim Eindampfen mit Kaliumacetat Krystalle des löslichen Salzes vom Vol.-Gew. 1·389 bei 15°.

$5K_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot 2V_2O_4 + H_2O$ ist das unlösliche Salz; es wird aus der Mutterlauge des Natriumsalzes durch Zusatz von festem Kaliumacetat und Kochen in Form metallglänzender Krystalle erhalten; Vol.-Gew. 1·213 (vergl. pag. 524).

$(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_5 \cdot 2V_2O_4 + 14H_2O$ wird erhalten, wenn man eine ammoniakalische Vanadinsäurelösung zu $\frac{2}{3}$ zu Vanadindioxyd reducirt, dann mit dem unveränderten Antheile mischt und mit Ammoniak versetzt. Beim Ansäuern der dunkelgrünen Lösung mit Essigsäure und Hinzufügen von Alkohol scheidet sich das Salz in schwärzlich-grünen Krystallen aus.

$3(NH_4)_2O \cdot 4V_2O_5 \cdot 2V_2O_4 + 6H_2O$ fällt aus der ammoniakalischen Lösung auf Zusatz von Salmiak beim Erwärmen in kleinen, purpurfarbenen, unlöslichen Blättchen vom Vol.-Gew. 1·335.

Intermediäre Vanadinoxyde von einem Sauerstoffgehalt zwischen dem des Pentoxyds und dem des Tetroxyds sind auch von DITTE dargestellt worden.

V_4O_9 oder $V_2O_4 \cdot V_2O_5$ entsteht, wenn Ammoniumvanadat an der Luft erhitzt wird, bis der Rückstand beinahe geschmolzen ist, oder wenn man das durch Glühen von Ammoniumvanadat im geschlossenen Gefässe erhaltene Oxyd mit überschüssigem Vanadinpentoxyd erhitzt und die erkaltete Masse mit verdünntem Ammoniak vom Ueberschuss des Pentoxyds befreit. Schöne, glänzende Nadeln oder dunkelblaue Krystalle.

V_4O_7 entsteht durch Glühen von Vanadinsäure oder Ammoniummetavanadat mit überschüssiger arseniger Säure im Porcellantiegel, welcher in einem mit Kohle ausgefütterten Thontiegel steht. Dunkelblaues krystallinisches Pulver.

Analytisches Verhalten.

I. Divanadylsalze. Ihre Lösungen sind blau gefärbt und haben einen adstringirenden, leicht süssen Geschmack.

Ammoniak im Ueberschuss entfärbt die Flüssigkeit und fällt braunes Ammoniumhypovanadat, welches in reinem Wasser löslich ist.

Kali- und Natronhydrat fällen anfangs ein Hydrat, das sich, mit der Base Salz bildend, wieder auflöst, bis die Verbindung wieder durch überschüssiges Alkali gefällt wird.

Ammoniumsulfhydrat fällt ein braunes Sulfid, welches sich im Ueberschuss des Reagens zu einer rothen Lösung auflöst.

Ferrocyankalium giebt einen gelben Niederschlag, welcher an der Luft grün wird und sich nicht in Säuren auflöst.

Ferricyankalium verursacht eine gelblich-grüne Fällung.

Galläpfelaufguss färbt die Lösung zuerst schwarz und giebt dann einen schwarzen, flockigen Niederschlag von gerbsaurem Vanadintetroxyd.

II. Hypovanadate. Die Alkalisalze sind mit brauner Farbe löslich. An der Luft tritt leicht Oxydation zu Vanadaten ein.

Schwefelwasserstoff färbt die Lösungen purpurroth, von der Farbe der Kaliumpermanganatlösung, indem Sulfosalze entstehen.

Säuren verändern die Farbe in blau, indem sie Doppelsalze bilden.

Galläpfelaufguss färbt sie schwarz, wie die Vanadate.

III. Vanadinpentoxyd-Salze.

Das Vanadinpentoxyd giebt mit Säuren gelbe oder rothe Lösungen von stark zusammenziehendem und säuerlichem Geschmack. Ueber reducirende Einwirkungen auf die Lösungen s. pag. 516.

Alkalien fällen aus der Lösung einen rostfarbenen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Reagens auflöst.

Schwefelammonium fällt Vanadinsulfid, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels mit rothbrauer Farbe löslich ist.

Ferrocyankalium giebt einen grünen Niederschlag.

Gerbsäure färbt die Lösung tief blauschwarz; sehr verdünnte Lösungen schön blau.

IV. Vanadinsaure Salze.

Die Vanadate sind wenig löslich in Alkohol. Mit Gerbsäure geben sie eine tintenschwarze Flüssigkeit. In Gegenwart von Anilinsalzen werden sie zur Oxydationsstufe des Tetroxyds reducirt, unter Bildung von Anilinschwarz. Wenn Kaliumchlorat zugegen ist, so tritt wieder Oxydation zu Pentoxyd ein, so dass dieser Körper als Sauerstoffüberträger wirkt und eine sehr grosse Menge Anilin in Anilinschwarz überführen kann.

Schüttelt man die angesäuerte Lösung eines Vanadats mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in Aether, so nimmt der letztere eine dunkelrothe Farbe an. Durch diese Reaction lässt sich noch 1 Thl. in 40000 Thln. Lösung entdecken [Werther (77)].

Frisch bereitete Lösungen von Orthovanadaten fällen aus:

Kalksalzen ein Gemisch von Calciumpyrovanadat.

Thalliumsalze geben einen hellgelben Niederschlag.

Ferrosalze fällen dunkelgrau;

Ferrisalze gelblich-braun; der gelatinöse Niederschlag ist löslich in Salzsäure, unlöslich in Essigsäure.

Thonerdesalze: hellgelber, gelatinöser Niederschlag, löslich im Ueberschuss der Thonerdelösung. Beim Sieden der Lösung scheidet sich eine blaue Masse aus.

Mangansalze: gelblich-braune, krystallinische Fällung.

Zinksalze: weisser, gelatinöser Niederschlag.

Nickelsalze: krystallinischer, zeisiggrüner Niederschlag.

Kobaltsalze: gelatinöser, graubrauner Niederschlag.

Kupfersalze fällen apfelgrün.

Quecksilberoxydsalze: orangegelbe Fällung.

Bleisalze fällen weisses Bleiorthovanadat.

Silbernitrat fällt orangerothes Silberorthovanadat.

Die Pyrovanadate geben ungefähr dieselben Reactionen. Mit Barium- und Calciumsalzen erfolgen weisse, beständige Niederschläge.

Bleiacetat fällt hellgelbes, basisches Bleipyrovanadat; Neutrales Silbernitrat hellgelbes Silberpyrovanadat.

Für die Lösungen der Metavanadate ist es charakteristisch, dass Salmiak in Stücken aus denselben Ammoniummetavanadat ausscheidet. Im Uebrigen sind die Reactionen ungefähr diejenigen der Orthovanadate. Nur die Kupfersalze geben einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag.

Die Boraxperle wird durch die Oxyde des Vanadins in der oxydirenden Flamme gelb, in der reducirenden Flamme in der Hitze braun, beim Erkalten grün; ebenso die Phosphorsalzperle.

Quantitative Bestimmung.

Die quantitative Analyse der Vanadate ist nicht ohne Schwierigkeiten. Berzelius empfiehlt, die Vanadinoxyde in Hypovanadate überzuführen und von der Unlöslichkeit des Mercurihypovanadats Gebrauch zu machen. Man versetzt die Lösung des Hypovanadats mit Quecksilberchlorid und Ammoniak. Der Niederschlag ist ein Gemenge von Mercurihypovanadat und Quecksilberchlorid-Ammoniak. Beim Glühen des Niederschlags im Tiegel bleibt Vanadinpentoxyd im Gemisch mit etwas Quecksilberoxyd zurück. Man löst die Vanadinsäure in einer Lösung von Ammoniumcarbonat auf.

Einfach ist es, die vanadinsäurehaltige Lösung mit Ammoniak zu versetzen, den Ueberschuss des letzteren zu verjagen und nun eine gesättigte Salmiaklösung oder festen Salmiak hinzuzufügen. Das Ammoniummetavanadat ist in Salmiaklösung völlig unlöslich. Man wäscht den Niederschlag erst mit Salmiaklösung, dann zur Entfernung der letzteren mit Alkohol, in welchem das Ammoniumvanadat unlöslich ist. Man überlässt das Ganze 24 Stunden lang der Ruhe und filtrirt dann. Bei vorsichtigem Glühen des Ammoniummetavanadats an der Luft bildet sich Vanadinpentoxyd. Man darf nicht zu rasch erhitzen, weil sich sonst niedrigere Vanadinoxyde bilden, die man dann mit Ammoniumnitrat wieder oxydiren müsste.

Nach Roscoe liefert diese Methode zu niedrige Resultate sowohl für Vanadinsäure, als auch für die Basis, weil das Ammoniummetavanadat nicht absolut unlöslich in Wasser ist und weil beim Abdampfen und Erhitzen der Lösung bei der Verflüchtigung des Salmiaks Alkali mit fortgerissen wird.

Ein besseres Verfahren ist die Abscheidung des Vanadins aus der Vanadatlösung mit Hilfe von Bleiacetat. Es fällt dabei das basische Tetravanadat, $Pb_3V_4O_{13}$, welches in Wasser und auch in Essigsäure völlig unlöslich ist. Es löst sich in Salpetersäure unter Abscheidung von Vanadinsäure, welche beim Erwärmen in Lösung geht.

Der auf dem Filter gesammelte und ausgewaschene Niederschlag des Bleivanadats wird bei 100° getrocknet. Ein aliquoter Theil desselben wird in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung das Blei mit Schwefelsäure als Sulfat gefällt, welches dann wie gewöhnlich bestimmt wird. Die filtrirte Lösung wird eingedampft und der Rückstand geglüht und als Vanadinpentoxyd gewogen. Das Alkali bestimmt man in der vom Bleivanadat abfiltrirten Lösung nach Ausfällung des Bleis mit Schwefelsäure in Form von Alkalisulfat.

Norblad (62) setzt der Alkalivanadatlösung Schwefelsäure zu, reducirt die Vanadinsäure mittelst schwefliger Säure und fällt die vom Ueberschuss der

letzteren befreite Lösung mit frisch bereitetem Ammoniumsulfhydrat. Der Niederschlag des Sulfids wird möglichst schnell auf dem Filter ausgewaschen und dann mit Salpetersäure oxydirt. Die salpetersaure Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen und Glühen Vanadinpentoxyd, welches gewogen wird. Das Filtrat von dem Vanadinsulfid enthält das Alkali als Sulfat, welches wie gewöhnlich bestimmt wird.

Man kann auch in der mit schwefliger Säure reducirten Lösung nach Wegkochung des Ueberschusses von Schwefeldioxyd mit titrirter Kaliumpermanganatlösung das Vanadin volumetrisch bestimmen, vorausgesetzt natürlich, dass ausser Vanadintetroxyd keine anderen durch Permanganat oxydirbaren Substanzen zugegen sind.

Zur Analyse von Barium- oder Strontiumvanadat reducirt man die Vanadinsäure mittelst Salzsäure und vollendet die Reduction mit schwefliger Säure. Man setzt der Lösung Schwefelsäure zu und filtrirt nach mehrstündiger Digestion in mässiger Wärme. Man wägt die Sulfate, verdampft die Lösung und wägt den geglühten Rückstand als Vanadinpentoxyd. Das Calciumsalz reducirt man nach NORBLAD mit schwefliger Säure, neutralisirt die Lösung mit Ammoniak und fällt mit Ammoniumoxalat. Die filtrirte Lösung wird verdampft und der Rückstand geglüht. Derselbe, welcher niedrigere Vanadinoxyde enthält, wird in Schwefelsäure gelöst. Man erhitzt die Lösung nach Zusatz von etwas schwefliger Säure zum Sieden, verdampft und bestimmt den Rückstand als Vanadinpentoxyd.

ROSENHEIM und FRIEDHEIM (80) empfehlen, die Vanadinsäure in schwefelsaurer Lösung durch Oxalsäure zu reduciren und die dabei gemäss der Reaction



$$V_2O_5 + C_2O_4H_2 = V_2O_4 + H_2O + 2CO_2,$$

auftretende Kohlensäure gewichtsanalytisch zu bestimmen. Die Bestimmung der Basis kann in derselben Probe vorgenommen werden. R. BIEDERMANN.

Vanillin,*) $C_8H_8O_3 = \overset{(3)}{CH_3}O \cdot C_6H_3(\overset{(4)}{OH}) \cdot \overset{(1)}{C}HO$, ist der m-Methylester des Protocatechualdehyds. Es findet sich in der Vanille, den Früchten von *Vanilla planifolia*, die es oft mit weisser Krystallmasse überzieht (1, 2); in dem Siam-

*) 1) GOBLEY, Jahresber. Chem. 1858, pag. 534. 2) STOKKEBYE, Jahresber. Chem. 1864, pag. 612. 3) JANNASCH u. RUMP, Ber. 11, pag. 1635. 4) SCHEIBLER, Ber. 13, pag. 335. 5) LIPPMANN, Ber. 13, pag. 662. 6) MAX BAMBERGER, Mon. Chem. 12, pag. 441. 7) LIPPMANN, Ber. 25, pag. 3221. 8) Gazz. chim. 17, pag. 545. 9) F. WALD, J. B. LINDSAY, W. SCHNELLE u. B. TOLLENS, Ber. 23, pag. 2990. 10) SINGER, Mon. Chem. 3, pag. 409. 11) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. 7, pag. 613. 12) TIEMANN, Ber. 8, pag. 1124. 13) TIEMANN u. MENDELSOHN, Ber. 9, pag. 1280. 14) REIMER, Ber. 9, pag. 424. 15) TIEMANN u. KOPPE, Ber. 14, pag. 2023. 16) ERLENMEYER, Ber. 9, pag. 273. 17) TIEMANN, Ber. 18, pag. 1597. 18) ULRICH, Ber. 18, pag. 2573. 19) SCHEIDEL, Jahresber. Chem. 1885, pag. 2039. 20) HAARMANN u. REIMER, D. R. P. 63027 vom 20. Sept. 1891; TIEMANN, Ber. 24, pag. 2878. 21) JULIUS BERTRAM, D. R. P. 63007 v. 9. Aug. 1890. 22) BÖHRINGER u. SÖHNE, D. R. P. 65937 vom 18. Dez. 1891, Kl. 12. 23) SHADWELL, Jahresber. Chem. 1881, pag. 602. 24) TIEMANN u. NAGAI, Ber. 10, pag. 211. 25) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (6) 7, pag. 186. 26) PREUSSE, HOPPE-SEYLER's Zeitschr. phys. Chem. 4, pag. 209. 27) REICHL, Mon. Chem. 11, pag. 155. 28) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. 8, pag. 1118; 9, pag. 1287. 29) FRANK MOERCK, Amer. Journ. Pharm. 1891, 63, pag. 521 u. 572. 30) A. IHL, Chem. Ztg. 1890, pag. 1707. 31) TIEMANN u. NAGAI, Ber. 11, pag. 647. 32) TIEMANN u. NAGAI, Ber. 8, pag. 1143. 33) LACH, Ber. 16, pag. 1787. 34) TIEMANN u. KEES, Ber. 18, pag. 1664. 35) MARCUS, Ber. 24, pag. 3654. 36) HEINTZ, Ann. Chem. 194, pag. 53. 37) PAAL u. LAUDENHEIMER, Ber. 25, pag. 2972.

Benzoëharz (3); in manchen Rübenrohrzuckern (4, 5); in dem Ueberwallungsharze der Schwarzföhre, *Pinus Laricio* POIR., und der Fichte (6); in der Schwarzwurzel, *Scorzonera hispanica* L. (7); in den Samen von *Lupinus albus* (8); in der »Sulfitlauge« der Cellulosefabriken (9); in kleiner Menge ist es in der Holzsubstanz der Pflanzen sehr allgemein verbreitet (10).

Das Vanillin kann auf mannigfache Weise dargestellt werden; so entsteht es:

durch Oxydation von Coniferin oder Conifeiylalkohol mit Kaliumchromat und Schwefelsäure (11);

durch Glühen von vanillinsaurem mit ameisensaurem Kalk (12);

beim Behandeln von Vanillinsäure mit Chloroform und Kalilauge (13);

bei der Einwirkung von Chloroform und Natronlauge auf Guajakol (14, 15);

bei der Oxydation von Eugenol mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (16);

bei der Oxydation von Aceteugenol und Acetisoeugenol (20);

aus Glykovanillin, $C_{14}H_{18}O_8$, durch Einwirkung von Emulsin oder von verdünnten Säuren (17);

aus p-Nitro-m-Oxybenzaldehydmethylester, $CH_3O \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$, durch Austausch der Nitrogruppe gegen Hydroxyl (18);

bei der Oxydation von Olivil mit alkalischer Chamäleonlösung (19);

bei der Einwirkung molekularer Mengen der Halogenverbindungen des Methyls oder der methylschwefelsauren Salze auf die Dinatriumsalze des Protokatechualdehyds als Natriumvanillin; sowie durch Kochen der Monoacetylverbindung des Protokatechualdehyds mit der methylalkoholischen Lösung von Natriummethylat unter Rückfluss (21);

aus Eugenol: Dieses wird in einen aromatischen Alkoholäther z. B. Eugenolbenzyläther, übergeführt; derselbe geht durch Erhitzen in alkalischer Lösung in Isoeugenoläther, z. B. Isoeugenolbenzyläther und dieser durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in den entsprechenden Aldehydäther, also Vanillinbenzyläther über; letzterer zerfällt mit rauchender Salzsäure in Vanillin und das Chlorid des aromatischen Alkohols — z. B. Benzylchlorid (22).

Das Vanillin bildet stark nach Vanille riechende und schmeckende monokline Nadeln (23), die bei 80—81° schmelzen und im Kohlensäurestrome unzersetzt bei 285° sieden; es löst sich in 90—100 Thln. Wasser von 14°, in 20 Thln. von 75—80° (24); seine Lösungswärme ist —5·2 Cal; die Neutralisationswärme durch Natron = 9·26 Cal. (25). Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und siedendes Ligroïn lösen es reichlich. Es sublimirt unzersetzt, erleidet aber bei der Destillation in Luft tiefgreifende Veränderungen, u. A. entsteht viel Brenzcatechin. Es verhält sich wie eine Säure, zerlegt Carbonate und verbindet sich mit Basen.

Das Vanillin giebt mit Eisenchlorid eine blaue Färbung; beim Kochen damit entsteht Dehydrodivanillin, $(CH_3O)_2 \cdot C_{12}H_4(OH)_2(COH)_2$.

Es reducirt Silberlösung; oxydirt sich an feuchter Luft langsam zu Vanillinsäure, $C_8H_8O_4$; wird durch concentrirte Salpetersäure zu Oxalsäure verbrannt; in alkoholischer Lösung wird es durch Natriumamalgam zu Vanillylalkohol, $C_8H_{10}O_3$, reducirt, daneben entsteht Hydrovanilloïn.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 200° zerfällt es in Chlormethyl- und Protocatechualdehyd; beim Schmelzen mit Kali entsteht Protocatechusäure.

Erhitzt man Vanillin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, so wird Acetvanillin und Ferulasäureanhydrid, Vanillcumarin, $C_{10}H_8O_3$, gebildet.

Vanillin giebt, in Krystallen oder in alkoholischer Lösung, mit wenig Thiophen und concentrirter Schwefelsäure versetzt, bei Zusatz von Alkohol eine stark grüne oder blaugrüne Färbung (30).

Im Organismus wird Vanillin zu Vanillinsäure oxydirt und geht, grösstentheils als Aethersäure, in den Harn über (26); Kaninchen werden durch 13 Grm. Vanillin getödtet.

Mit Vanillin wird Eieralbumin violett-veilchenblau; Blut- und Pflanzenalbumin, Caseïn und Blutfibrin violett-blauviolett; Schafwolle und thierische Haut violett, Legumin braunroth; Pflanzenfibrin blassviolett (27).

Bestimmung des Vanillins in der Vanille (28). 30—50 Grm. fein zerschnittene Vanille werden in einer Stöpselflasche nach einander mit 1—1½ Liter, 800—1000 Cbcm. und 500—600 Cbcm. Aether extrahirt; die Auszüge werden filtrirt und der Rückstand auf dem Filter mit Aether ausgewaschen, darauf wird das Lösungsmittel bis auf 150—200 Cbcm. abdestillirt. Den Rückstand schüttelt man 10—20 Minuten lang mit 100 Cbcm. gesättigter Natriumbisulfitlösung und 100 Cbcm. Wasser, giesst die wässrige Lösung ab und wiederholt das Ausschütteln mit der Hälfte obiger Mengen Bisulfit und Wasser. Die vereinigten Bisulfitlösungen schüttelt man mit 180—200 Cbcm. reinem Aether aus und zerlegt die Bisulfitverbindungen durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, wozu man auf 100 Cbcm. Bisulfitlösung 150 Cbcm. Schwefelsäure, aus 3 Mol. H_2SO_4 und 5 Vol. Wasser bereitet, verwendet. Dann schüttelt man 3—4 Mal mit 400 bis 500 Cbcm. Aether aus, verdunstet den Aether bei höchstens 50—60°, trocknet den Rückstand über Schwefelsäure und wägt.

Die Vanille enthält 1½—2½ ℥ Vanillin.

Colorimetrische Bestimmung: Dieselbe beruht auf folgender Reaction: Eine wässrige Vanillelösung wird mit Bromwasser versetzt, bis die Flüssigkeit danach riecht und dann Eisenoxydulsulfat in geringem Ueberschuss zugefügt: es entsteht eine blaugrüne Färbung, die noch 1 : 200 000 anzeigt (29). Der Vanillegeruch verschwindet (Cumaringeruch bleibt).

Gefärbte Vanilleextrakte werden durch Bleihydrat entfärbt. Dazu löst man 1 Grm. Bleinitrat, giebt einen Tropfen Phenoltoleïn zu und verdünnte Kalilauge bis zur Rothfärbung. Der Niederschlag wird 2—3 Mal gewaschen und dann die Lösung auf 100 Cbcm. aufgefüllt.

Zur Ausführung der colorimetrischen Bestimmung nimmt man 2 Grm. des zu untersuchenden Musters, giebt 50 Cbcm. Wasser und 20 Cbcm. Bleihydratmixtur (s. o.) hinzu und füllt auf 100 Cbcm. auf. Nach einigen Minuten wird filtrirt, 50 Cbcm. in einen Mischcylinder von 100 Cbcm. Capacität gebracht, tropfenweise Bromwasser zugegeben und dann so lange tropfenweise 1 ℥ Ferrosulfatlösung, bis das Maximum der Farbenintensität erreicht ist. Dann füllt man zu 100 Cbcm. auf, filtrirt nach ca. einer Stunde und vergleicht den Farbenunterschied dieser Lösung mit einer solchen, die 0·002—0·005 Grm. Vanillin in 100 Cbcm. enthält.

Die Methode ist nur für farblose Vanillelösungen genau.

Salze des Vanillins: Das Magnesiumsalz, $Mg(C_8H_7O_3)_2$, bildet in kaltem Wasser wenig, in Alkohol unlösliche Krystalle.

Das Zinksalz, $Zn(C_8H_7O_3)_2$, ist ein in Wasser wenig löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Das Bleisalz bildet Schuppen (aus Wasser). Das Natriumsalz krystallisirt aus Alkohol in Nadeln; es ist wenig löslich in concentrirter Natronlauge. Aus seiner concentrirten Lösung wird mit Chlorbarium das Bariumsalz als Pulver gefällt (11).

Bromvanillin, $C_8H_7BrO_3 = CH_3O \cdot C_6H_2Br(OH) \cdot CHO$, entsteht aus wässriger Vanillinlösung und Brom (11). — Es bildet gelbliche, geruchlose Blättchen vom Schmp. 160—161°, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich sind.

Jodvanillin, $C_8H_7JO_3 = CH_3O \cdot C_6H_2J(OH)CHO$, entsteht beim Erwärmen

von Vanillin mit alkoholischer Jodlösung. — Es stellt in kaltem Alkohol und in Aether wenig lösliche Nadeln vom Schmp. 174° dar.

Dijodvanillin, $C_8H_6J_2O_3$, entsteht wie die vorige Verbindung bei Ueberschuss von Jod. — Es bildet Krystalle, die in Alkohol und Aether löslich, in Chloroform aber unlöslich sind.

Acetvanillin, $C_{10}H_{10}O_4 = CH_3O \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_3O)CHO$ (31), wird bei längerem Stehen von bei 100° getrocknetem Vanillinnatrium mit einer ätherischen Lösung von Essigsäureanhydrid gewonnen. — Es bildet grosse, platte Nadeln vom Schmp. 77°, ist in Wasser sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Beim Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure entsteht Essigäther.

Essigsaures Acetvanillin, $C_{14}H_{16}O_7 = CH_3O \cdot C_6H_3(C_2H_3O_2) \cdot CH(C_2H_3O_2)_2$, wird neben Acetvanillin erhalten, wenn man Vanillin mit überschüssigem Acetanhydrid mehrere Stunden lang erhitzt. Man fällt das Produkt mit Wasser, löst den Niederschlag in Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit Natriumdisulfitlösung, wodurch Vanillin und Acetvanillin entfernt werden. — Es bildet sechsseitige Tafeln vom Schmp. 88—89°, die nicht nach Vanille riechen.

Vanillinaldoxim, $C_8H_9NO_3 = CH_3O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:NOH$, entsteht in gewöhnlicher Weise aus Vanillin und Hydroxylamin. — Es stellt aromatisch riechende Nadeln vom Schmp. 117° (33, 35), 121—22° (34) dar, die in heissem Wasser, in Alkohol und Aether leicht, in Ligroïn nicht löslich sind. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid am Luftkühler wird es in

Acetvanillonitril, $C_{10}H_9O_3N = C_6H_3(\overset{1}{C}N)(O\overset{3}{C}H_3)(OC\overset{4}{O}CH_3)$, umgewandelt. Dasselbe bildet aus heissem Wasser weisse, bei 110° schmelzende Nadeln, die auch in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind (35). Beim Auflösen in verdünnter Kalilauge geht es über in

Vanillonitril, $C_6H_3(CN)(OCH_3)(OH)$; die alkalische Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. — Es bildet weisse Nadeln (aus heissem Wasser), die bei 87° schmelzen und in Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Eisenchlorid ruft in seiner wässrigen Lösung eine blaue Färbung hervor, erhitzt man die Flüssigkeit unter Zusatz von etwas mehr Eisenchlorid, so scheidet sich unter Verfärbung eine krystallisirte Substanz (Dehydrodivanillonitril?) ab.

Vanillenylamidoxim, $C_8H_{10}N_2O_3 = C_6H_3(C:NOH \cdot NH_2)(OCH_3)(OH)$, wird durch 15stündige Digestion von reinem Nitril in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin bei 60—80° erhalten. Man verdunstet den Alkohol und zieht den Rückstand mit Aether aus; so erhält man ein Oel, das nach einigen Tagen zu Nadeln erstarrt, welche man mit wenig Aether wäscht und mit Benzol auskocht. — Prismen (aus Wasser). Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, leicht in Alkohol, Salzsäure und Natronlauge, schwer in Aether und nicht in Benzol. In seiner wässrigen Lösung ruft Eisenchlorid eine rothviolette und Fehling'sche Lösung eine grüne Färbung hervor (35).

Das Amidoxim liefert ein gut krystallisirendes Chlorhydrat.

Vanillodiacetonamin, $C_{14}H_{19}NO_3$, wird aus dem Oxalat durch Soda abgeschieden; es bildet eine terpentinähnliche Masse, die sich nur wenig in Wasser, leicht in Alkohol, weniger in Aether löst. Es reagirt alkalisch (36).

Salze: Oxalat, $(C_{14}H_{19}NO_3)C_2H_2O_4$, entsteht bei mehrstündigem Kochen von Vanillin und saurem, oxalsaurem Diacetonamin zu gleichen Theilen mit 10 Thln. Alkohol. Ein Theil des Oxalates wird hierbei gefällt; man befreit es durch Auskochen mit wenig Wasser vom beigemengten Ammoniumoxalat. — Es stellt ein Pulver oder krystallinische Kuchen dar, die sehr wenig in Wasser, nicht in Alkohol löslich sind.

Chlorhydrat, $C_{14}H_{19}NO_3 \cdot HCl$, bildet kugelige, in Alkohol leicht lösliche Massen, die durch Salzsäure zersetzt werden.

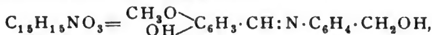
Nitrat, $C_{14}H_{19}NO_3 \cdot HNO_3$, bildet kleine Krystalle, die in kaltem Alkohol ziemlich, weniger in kaltem Wasser löslich sind.

Sulfat, $(C_{14}H_{19}NO_3)_2H_2SO_4$, stellt Blättchen dar.

Chloroplatinat, $(C_{14}H_{19}NO_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein braunrother, klebriger Niederschlag.

Hydrovanilloïn, $C_{16}H_{18}O_6 = \begin{array}{l} {}^{HO}_{CH_3O} \!>\! C_6H_3 \cdot CH(OH) \\ \qquad\qquad\quad | \\ {}^{HO}_{CH_3O} \!>\! C_6H_3 \cdot CH(OH) \end{array}$, entsteht neben Vanillylalkohol, bei mehrtägigem Behandeln von Vanillin in wässrigem Alkohol mit Natriumamalgam (12) und fällt bei genauer Neutralisation des Reactionsproduktes mit Schwefelsäure allein aus. — Es bildet aus Alkohol sehr kleine Prismen, die bei 222—25° unter Zersetzung schmelzen. Es ist unlöslich in Aether und kaltem Wasser, sehr wenig löslich in siedendem Wasser und kochendem Alkohol; leicht löslich in verdünnter Kalilauge, schwerer in Ammoniak. Färbt sich mit Vitriolöl grün und löst sich zur rothvioletten Flüssigkeit.

Vanilliden-o-amidobenzylalkohol,



$$C_{15}H_{15}NO_3 = {}^{CH_3O}_{OH} \!>\! C_6H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2OH,$$

entsteht beim Erwärmen von Vanillin mit o-Amidobenzylalkohol auf 50—60°. — Weisse Nadeln vom Schmp. 119°. Wird von Mineralsäuren in die Componenten gespalten (37). AHRENS.

Veilchenaroma.*) Die Blüthen der Veilchen sind wegen ihres angenehmen, charakteristischen Geruches allgemein geschätzt. Dasselbe Aroma besitzt die Veilchenwurzel (Wurzelstock von *Iris germanica* L., *Iris pallida* LAMARCK, *Iris florentina*). Der Wohlgeruch der illyrischen Iris wurde schon von THEOPHRAST gepriesen und im frühen Alterthum zur Herstellung von Salben und Oelen verwerthet; auch PLINIUS erwähnt die Verarbeitung der Wurzel der Iris. — Die besten Veilchenwurzeln stammen von 2—3jährigen Pflanzen. Die im frischen Zustande fleischige Wurzel hat einen unangenehmen Geruch; nach dem Schälen und Trocknen stellt sich bald der an Veilchen erinnernde Geruch ein. Werden dünne Scheiben rasch bei ca. 40° getrocknet, so entwickelt sich der Geruch nicht, wohl aber, wenn man dieselben in warmem Wasser liegen lässt; geringer Zusatz von Salzsäure befördert dieses. Bei mehrtägiger Destillation liefert die Veilchenwurzel eine sehr wohlriechende, höchstens 0·8% betragende, auf dem Wasser erstarrende Masse, welche als Veilchenwurzelcampher zu Parfümeriezwecken trotz des ausserordentlich hohen Preises Anwendung fand. Derselbe wurde zuerst von DUMAS untersucht (5). FLÜCKIGER (6) zeigte 1876, dass diese Substanz zum grossen Theil aus Myristinsäure besteht, welche mit höchst geringen Mengen eines ätherischen Oeles getränkt ist. Nach den Untersuchungen von TIEMANN und KRÜGER (1) ist das Aroma der Veilchenwurzel durch ein Keton — Iron — bedingt.

Ueber das Glucosid der Veilchenwurzel vergl. Anhang.

---

*) 1) TIEMANN u. KRÜGER, Ber. 1893, pag. 2675. 2) SEMMLER, Ber. 1891, pag. 201. 3) TIEMANN u. SEMMLER, Ber. 1893, pag. 2708. 4) GABRIEL, Ber. 1887, pag. 1198. 5) DUMAS, Journ. de Pharm. 2. XXI., pag. 191. 6) F. A. FLÜCKIGER, Pharmakognosie des Pflanzenreiches 2. Aufl., pag. 311.

Iron, $C_{13}H_{20}O$,

```
                              H3C   CH3
                                 \C/
H3C·OC·HC:HC·HC  /\  CH
                |    ||
        H3C·HC   \/  CH
                 CH2
```

Darstellung: Zerkleinerte Veilchenwurzeln werden mit Aether extrahirt; der nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibende Rückstand kann durch Destillation mit Wasserdämpfen in einen nicht oder schwer flüchtigen Antheil zerlegt werden. welcher aus Myristinsäure, Estern derselben, einem Ester der Oelsäure, Irigenin, Iridinsäure besteht und in einen flüchtigen Antheil, der neben Iron unter anderem Myristinsäure, Myristinsäuremethylester, Oelsäure einen Oelsäureester und Oelsäurealdehyd enthält. Die dem Destillat durch Aether entzogenen Bestandtheile werden, um die Säuren zu binden und zur Verseifung der Ester in Alkohol gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit alkoholischer Kalilauge behandelt. Nach wenigen Minuten wird die alkoholische Lösung in Wasser gegossen, mit Aether extrahirt und der Aetherrückstand wiederholt einer Destillation im Dampfstrom unterworfen, indem die zuerst übergehenden Bestandtheile, unter welchen sich das Iron befindet, gesondert aufgefangen werden. Das so gewonnene Iron enthält noch geringe Mengen von Oelsäurealdehyd und anderen höheren Aldehyden, welche durch schwache Oxydationsmittel (z. B. Silberoxyd) in Säuren umgewandelt und entfernt werden. Zur weiteren Reinigung des Irons kann das Phenylhydrazon dienen. Ein Gemisch äquimolekularer Mengen von rohem Iron und Phenylhydrazin wird mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und sodann der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Ueberschüssiges Phenylhydrazin und Verunreinigungen gehen über, während das Phenylhydrazon als braunes Oel zurückbleibt, das durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt wird. Das dem Destillat durch Aether entzogene Oel wird im luftverdünnten Raum übergetrieben. — Bei verschiedenen Iriswurzeln ist der Gehalt an Aroma sehr wechselnd; aus 100 Kgrm. konnten 8—30 Grm. Iron gewonnen werden (1).

Iron ist ein in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn leicht, in Wasser kaum lösliches Oel, welches unter 16 Millim. Druck bei 144° siedet; sein spec. Gew. beträgt bei 20° 0·939; sein Brechungsindex $n_D = 1·50113$; es ist rechtsdrehend (Ablenkung von ca. 40° bei einer 1 Decim. langen Schicht). Ungiftig. Der Geruch ist scharf; wird es aber in einer grossen Menge Alkohol gelöst, so tritt beim Verdunsten desselben der Veilchengeruch deutlich hervor. Beim Schütteln mit einer erwärmten Natriumhypochloridlösung bildet sich neben Chloroform eine Säure, $C_{11}H_{17}·CO_2H$. Oxydationsmittel wie Kaliumpermanganat und Chromsäure bewirken eine weitgehende Zersetzung des Moleküls, indem je nach den innegehaltenen Bedingungen wechselnde Mengen von Ameisensäure, Essigsäure, Brenztraubensäure, Isobuttersäure und Isovaleriansäure (?) auftreten. Durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht unter Abspaltung von Wasser und Ringschliessung Iren (1).

Ironoxim, $C_{13}H_{20}NOH$. Ein in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn lösliches Oel, aus welchem sich nach wochenlanger, starker Abkühlung Krystalle ausscheiden. Um grössere Mengen davon zu erhalten wird das ölige Oxim in wenig niedrig siedendem Ligroïn gelöst, die Lösung stark abgekühlt und mit einigen Krystallen versetzt. Das nach längerer Zeit auskrystallisirte feste Oxim wird auf einem gekühlten Trichter gesammelt und mit wenig stark gekühltem Ligroïn ausgewaschen. Unter gleichen Bedingungen wiederholt umkrystallisirt, bildet es weisse, glänzende, bei 121·5° schmelzende Blättchen. Die Umwandlung des öligen Oxims in das feste ist niemals vollständig (1).

Phenylhydrazon: Gelbbraunes Oel. Derivate des Phenylhydrazins, z. B. p-Hydrazinbenzoësäure, geben feste, beständige Condensationsprodukte.

Isomer mit dem Iron ist das synthetisch dargestellte:

Ionon, $C_{13}H_{20}O$,

H_3C CH_3
C
$H_3C \cdot OC \cdot HC:HC \cdot HC$ CH_2
$H_3C \cdot HC$ CH
CH

Durch Einwirkung alkalischer Flüssigkeiten — am besten Barythydrat — condensirt sich Citral (2, 3):

$$CH_3 \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot \underset{CH_3}{C}:CH \cdot COH,$$

mit Aceton zu Pseudoionon:

$$CH_3 \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot \underset{CH_3}{C}:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3,$$

welches durch verdünnte Mineralsäuren in Ionon übergeht, indem durch deren Einfluss zunächst Addition von Wasser stattfindet:

$$CH_3 \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot \underset{CH_3}{CH} \cdot CH(OH) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3,$$

und dann unter Ringschliessung wieder Abspaltung eines Moleküls Wasser (1).

Darstellung: Gleiche Gewichtstheile Citral und Aceton werden mehrere Tage mit einer gesättigten Lösung von Barythydrat geschüttelt, dann die Reactionsprodukte mit Aether aufgenommen. Der nach dem Verdampfen desselben bleibende Rückstand wird fractionirt destillirt, wobei man die unter 12 Millim. Druck bei 138—155° übergehenden Antheile gesondert auffängt. Nachdem unverändertes Citral, Aceton und flüchtige Condensationsprodukte mit Wasserdämpfen übergetrieben sind, wird das zurückbleibende Oel nochmals destillirt, wobei Pseudoionon unter 12 Millim. Druck bei 143—145° als wasserhelles Oel übergeht. Zur Ueberführung dieses in Ionon wird ein Gemisch von 20 Thln. Pseudoionon, 100 Thln. Wasser, 2·5 Thln. Schwefelsäure und 100 Thln. Glycerin mehrere Stunden im Oelbade zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit Aether extrahirt. Letzterer wird verjagt, das erhaltene Oel destillirt, und das unter 12 Millim. Druck bei 125—135° siedende rohe Ionon wiederholt der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen (1).

Oel, welches unter 12 Millim. Druck bei 126—128° siedet; spec. Gew. 0·9351 bei 20°; Brechungsindex $n_D = 1{\cdot}507$. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Ungiftig. Durch Oxydation entstehen niedere Fettsäuren. Der Geruch erinnert an den der Veilchen zugleich, etwas an den der Weinblüthe, und ist bei starker Verdünnung am deutlichsten.

Es besitzen also die beiden isomeren Verbindungen Iron und Ionon den charakteristischen Veilchengeruch (1).

Iren, $C_{13}H_{18}$,

H_3C CH_3
HC C
HC CH CH
$H_3C \cdot C$ CH CH
CH CH_2

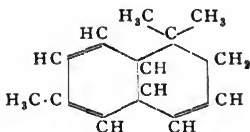
Ensteht aus dem Iron unter Abspaltung von Wasser und Ringschliessung, wenn 30 Thle. desselben mit 100 Thln. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 1·7, 75 Thln. Wasser und 2·3 Thln. amorphem Phosphor 10—12 Stunden am Rückfluss-

kühler zum Sieden erhitzt werden. Das Reactionsprodukt ist mit Wasserdampf abzutreiben und dem Destillate durch Aether zu entziehen. Die ätherische Lösung wird mit Kalilauge gewaschen, der Aether abdestillirt und der Rückstand über Natrium im luftverdünnten Raum rectificirt (1).

Farbloses, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht lösliches Oel, welches unter 9 Millim. Druck bei 113—115° siedet; spec. Gew. bei 20° = 0·9402. Brechungsindex $n_D = 1{\cdot}5274$. Verbrennt mit russender Flamme, verharzt allmählich beim Stehen an der Luft, nimmt in essigsaurer Lösung Brom auf, wird leicht von concentrirter Schwefelsäure gelöst und liefert bei Einwirkung von rauchender Salpetersäure Nitroverbindungen von eigenartigem Moschusgeruch. Ergiebt bei der Oxydation mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat Trioxydehydroiren, Iregenondicarbonsäure, Iregenontricarbonsäure, Ioniregentricarbonsäure (1).

Isomer damit:

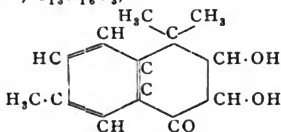
Ionen, $C_{13}H_{18}$,



Aus Ionon durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure; Ausführung und Verlauf der Reaction wie bei der Umwandlung von Iron in Iren (1).

Farbloses, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht, in Wasser unlösliches Oel, welches unter 10 Millim. Druck bei 106—107° siedet; spec. Gew. bei 20° = 0·9338; Brechungsindex $n_D = 1{\cdot}5244$. Verharzt an der Luft und nimmt in essigsaurer Lösung begierig Brom auf. Bei der Oxydation mit Chromsäure entstehen Iongenogonsäure, $C_{13}H_{14}O_3$, Ionegendicarbonsäure, $C_{12}H_{14}O_4$, Ionegenalid, $C_{12}H_{14}O_3$, und Ioniregentricarbonsäure, $C_{12}H_{12}O_6$; durch Kaliumpermanganat bildet sich Ionegenontricarbonsäure, $C_{13}H_{12}O_7$ (1).

Trioxydehydroiren, $C_{13}H_{16}O_3$,

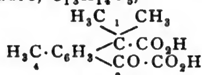


Aus Iren durch Oxydation mit Chromsäure (1).

Darstellung; Zu einer mit Eisessig versetzten Lösung von Chromsäure in wenig Wasser fügt man allmählich in kleinen Portionen eine Auflösung von Iren in Eisessig. Nach mehreren Stunden wird das Gemisch 5—10 Minuten auf 50—60° erhitzt, nach dem Erkalten in Wasser gegossen und mit Aether ausgezogen. Der ätherischen Lösung entzieht man zunächst durch Natriumbicarbonatlösung die Essigsäure und geringe Mengen bei der Oxydation gebildeter organischer Säuren, dann durch Kalilauge das Trioxydehydroiren. Im Aether bleibt ein neutrales Oel [Iren und Dehydroiren, $C_{13}H_{16}$(?)] welches zur vollständigen Umwandlung wiederholt der gleichen Oxydation unterworfen wird. Das aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether gewonnene Trioxydehydroiren wird in überschüssigem Natriumcarbonat gelöst, die Lösung zur Entfernung von Verunreinigungen wiederholt mit Aether behandelt, der gelöste Aether durch Erwärmen vertrieben, das Trioxydehydroiren wieder durch Kohlensäure in Freiheit gesetzt und durch Aether aufgenommen.

Krystallisirt aus Benzol in stark lichtbrechenden, bei 154—155° schmelzenden Rhomboëdern, welche leicht in siedendem Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform, wenig in heissem Wasser löslich sind; unlöslich in kaltem Ligroïn. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Zeigt schwach saure Eigenschaften; liefert beim Verdampfen seiner Lösung in überschüssiger Natronlauge ein krystallisirtes Natriumsalz. Ergiebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Iregenondicarbonsäure, Iregenontricarbonsäure oder Ioniregentricarbonsäure (1).

Iregenondicarbonsäure, $C_{13}H_{14}O_5$,

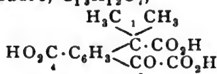


Aus Trioxydehydroiren durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.

Darstellung: Eine Auflösung von Trioxydehydroiren in heissem Natirumcarbonat wird nach dem Erkalten mit so viel stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung versetzt, dass auf 1 Mol. Tri oxydehydroiren 3 Atome Sauerstoff zur Oxydation kommen. Unter zeitweiligem Zusatz von etwas Essigsäure lässt man 48 Stunden stehen, entfernt überschüssiges Kaliumpermanganat durch Natriumbisulfit, filtrirt vom Mangandioxyd ab und schüttelt das Filtrat nach dem Ansäuern mit Aether aus. Der Aetherrückstand wird zur Entfernung des unverändertenTrioxydehydroirens mit Benzol ausgekocht und aus siedendem Wasser umkrystallirt.

Krystallisirt aus Wasser in kurzen Nadeln oder schiefen Prismen vom Schmp. 227°. Leicht löslich in Alkohol und Aether (1). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat

Iregenontricarbonsäure, $C_{13}H_{12}O_7$,



Entsteht auch aus Trioxydehydroiren durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (1).

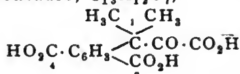
Darstellung: Eine Auflösung von Trioxydehydroiren in Natronlauge wird unter Erwärmen so lange mit Chamäleonlösung versetzt, bis auf 1 Mol. Trioxydehydroiren 6 Atome zur Oxydation verfügbaren Sauerstoffs kommen. Die dem angesäuerten Filtrat durch Aether entzogene Verbindung wird von saurem schwefligsaurem Natrium aufgenommen. Man entfernt aus der Lösung durch Aether die anhaftenden Verunreinigungen, setzt die Iregenontricarbonsäure durch überschüssige Schwefelsäure aus der Doppelverbindung in Freiheit und nimmt sie mit Aether auf.

Scheidet sich aus concentrirter, wässriger Lösung bei 5° in körnigen, krystallwasserhaltigen Prismen ab, welche bei 110° das Krystallwasser verlieren und bei 227° unter Zersetzung schmelzen, indem durch Abspaltung von Kohlenoxyd und Wasser das Anhydrid der Ioniregentricarbonsäure entsteht. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol und Ligroïn. Liefert mit Phenylhydrazin ein amorphes, in Wasser unlösliches Condensationsprodukt.

Bariumsalz: $BaC_{13}H_{10}O_7$. Krystallinisch.

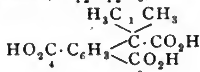
Trimethylester: $C_{10}H_9O(CO_2CH_3)_3$. Erhalten durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Iregenontricarbonsäure. Wird aus der Auflösung in Benzol durch Ligroïn in derben, bei 127—128° schmelzenden Krystallen gefällt, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser unlöslich sind (1).

Ionegenontricarbonsäure, $C_{13}H_{12}O_7$,



Entsteht durch Oxydation von Ionen, wenn man dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung schüttelt. Krystallisirt aus Wasser in weissen, körnigen Krystallen, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Schmilzt bei 140—145° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther, unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroïn. Bildet eine Natriumbisulfitverbindung. Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht Ioniregentricarbonsäure (1).

Ioniregentricarbonsäure, $C_{12}H_{12}O_6$,

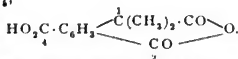


Entsteht, wenn Iren oder Ionen zuerst mit schwachen, dann mit starken Oxydationsmitteln behandelt werden, oder wenn Trioxydehydroiren, Iregenondicarbonsäure, Iregenontricarbonsäure, Iongenogonsäure, Ionegendicarbonsäure, Ionegenontricarbonsäure energisch oxydirt werden; Iregenontricarbonsäure liefert beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt unter Abgabe von CO und H_2O das Anhydrid der Ioniregentricarbonsäure, aus welchem durch Auflösen in Lauge und Fällen mit Mineralsäuren die Säure zu gewinnen ist.

Krystallisirt in weissen Nadeln, welche wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, unlöslich in Benzol und Ligroïn. Ausserordentlich beständig gegen Oxydationsmittel; wird aus einer erwärmten Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser unverändert abgeschieden (1).

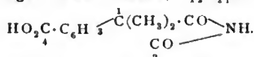
Trimethylester, $C_9H_9(CO_2CH_3)_3$. Krystallisirt aus Ligroïn in farblosen, bei 93° schmelzenden Nadeln (1).

Anhydrid, $C_{12}H_{10}O_4$,



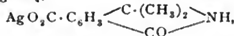
Bildet sich aus der Säure, welche gegen 150° 1 Mol. Wasser verliert. Krystallisirt aus Benzol in weissen bei 214° schmelzenden Blättchen (1).

Imidsäure der Ioniregentricarbonsäure, $C_{12}H_{11}NO_4$,



Das beim Verdampfen einer Auflösung der Ioniregentricarbonsäure in überschüssigem Ammoniak zurückbleibende Ammoniaksalz derselben geht bei der trockenen Destillation im Kohlensäurestrom in die Imidsäure über. Das Sublimat wird in verdünntem Ammoniak gelöst und nach Entfärbung der Lösung durch Thierkohle mit verdünnter Salzsäure gefällt. — Weisses krystallinisches, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, welches über 300° schmilzt und wenige Grade höher siedet. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt nach genauer Neutralisation mit Salpetersäure durch Silbernitrat das

Silbersalz: $C_{12}H_{10}AgNO_4$,



als weisses Pulver, welches bei der trocknen Destillation im Kohlensäurestrom unter Kohlensäureabspaltung in das Imid der Dimethylhomophtalsäure übergeht (1, 4).

Anhang. Glucosid der Veilchenwurzel (DE LAIRE und TIEMANN, Ber. 1893, pag. 2010).

Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$, Constitution l. c. pag. 2042.

Darstellung: Der mit Alkohol bereitete Auszug aus 10 Kgrm. gepulverter Veilchenwurzel (von *Iris florentina*) wird unter Umrühren mit 2 Liter lauwarmen Wassers und 1 Liter

eines Gemenges aus Aceton und Chloroform vom spec. Gew. 0·95 versetzt. Die Flüssigkeit theilt sich in 2 Schichten, welche getrennt werden. In dem wässrigen Theil schwimmt das Glucosid als amorphe Masse, welche abfiltrirt, mit wenig heissem Wasser gewaschen, bei 100° getrocknet, schliesslich mit Aether und Ligroïn von anhaftenden Verunreinigungen befreit wird.

Krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, feinen, sich an feuchter Luft gelb färbenden, bei 208° schmelzenden Nadeln. Unlöslich in Aether, Essigäther, Benzol und Chloroform, leicht in heissem Alkohol, kaum in Wasser, etwas leichter in Aceton. Löst sich in Laugen mit tiefgelber Farbe; ist daraus in Folge eingetretener Umwandlung durch Säuren nicht mehr unverändert abzuscheiden. Durch verdünnte alkoholische Schwefelsäure wird es gespalten in Traubenzucker und Irigenin:



$$C_{24}H_{26}O_{13} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{18}H_{16}O_8.$$

Irigenin, $C_{18}H_{16}O_8$. Constitution l. c., pag. 2042.

Darstellung: 30 Thle. Iridin, 35 Thle. Wasser, 3 Thle. concentrirte Schwefelsäure und 45 Thle. Alkohol werden in Druckflaschen 5—6 Stunden im Wasserbade erwärmt. Aus der durch Thierkohle entfärbten Flüssigkeit scheidet sich das Irigenin in gelblichen Krystallen ab, welche aus siedendem Benzol wiederholt umkrystallisirt werden.

Wird durch Wasser aus alkoholischer Lösung in Rhomboëdern gefällt, welche bei 186° schmelzen. Leicht löslich in Essigäther; in Alkohol, Benzol und Chloroform beim Erwärmen; schwer löslich in Wasser, kaum in Aether und Ligroïn. Verdünnte alkoholische Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt. In Kalilauge gelöst, verändert es sich schnell, so dass nach kurzer Zeit durch Säuren ein amorpher Niederschlag entsteht.

Dibenzoylirigenin: $C_{18}H_{14}O_6(O \cdot COC_6H_5)_2$. Entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine frisch bereitete Lösung von Irigenin in verdünntem Alkali. Das aus Benzollösung durch Ligroïn gefällte Reactionsprodukt bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein krystallinisches, bei 123—126° schmelzendes Pulver.

Diacetylirigenin, $C_{18}H_{14}O_6(O \cdot COCH_3)_2$. 5 Thle. Irigenin werden mit 5 Thln. geschmolzenem Natriumacetat und 10 Thln. Essigsäureanhydrid in geschlossenem Rohr 3 Stunden auf 150° erhitzt. Das Reactionsprodukt wird mit Wasser verdünnt und mit Soda neutralisirt. Bei 122° schmelzendes Krystallpulver; leicht löslich in Chloroform und heissem Alkohol, wenig in Aether, unlöslich in Wasser und Benzol. Durch Ligroïn wird aus der Chloroformlösung eine bei 82° schmelzende Doppelverbindung mit Chloroform in weissen Blättchen gefällt.

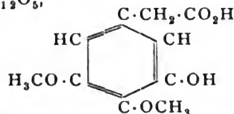
Monoacetylirigenin, $C_{18}H_{15}O_7(O \cdot COCH_3)$. Aus Diacetylirigenin, wenn dieses in alkoholischer Lösung wenige Minuten mit Sodalösung erhitzt wird. Weisse, bei 169° schmelzende, in Chloroform leicht lösliche Nadeln.

Beim Erhitzen mit concentrirter Lauge spaltet sich Irigenin in Ameisensäure, Iridinsäure, $C_{10}H_{12}O_5$, und Iretol, $C_7H_8O_4$:



$$C_{18}H_{16}O_8 + 3H_2O = CH_2O_2 + C_{10}H_{12}O_5 + C_7H_8O_4.$$

Iridinsäure, $C_{10}H_{12}O_5$,



Darstellung. In eine Druckflasche von 500 Cbcm. Inhalt bringt man 15 Grm. Irigenin, 30 Grm. Wasser und nachdem die Luft durch Wasserstoff verdrängt ist, 90 Grm. Kalilauge vom spec. Gew. 1·33. Die Flasche wird schnell verschlossen, das Gemisch 5—6 Stunden im Wasserbade erhitzt, sodann mit 30 Grm. Schwefelsäure, welche mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnt ist, versetzt. Die saure Flüssigkeit wird 10—12 Mal mit Aether ausgeschüttelt, der

mit Wasser verdünnte Rückstand der Aetherauszüge durch Destillation im Dampfstrom von Ameisensäure befreit, die Luft im Destillationsgefäss durch Wasserstoff verdrängt und eine siedende, gesättigte Lösung von Bariumhydrat hinzugesetzt. Der Wasserstoff wird durch Kohlensäure vertrieben, wobei überschüssiges Bariumhydroxyd als Carbonat gefällt wird. Behandelt man das Filtrat dieses Niederschlages mit Aether, so scheidet sich das iridinsaure Barium in Krystallen aus, während das Iretol in den Aether geht. Das iridinsaure Barium wird durch Schwefelsäure zerlegt.

Krystallisirt aus Benzol in farblosen, bei 118° schmelzenden Prismen, die in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und siedendem Benzol leicht löslich, in Ligroïn unlöslich sind. Liefert beim Erhitzen Iridol.

Alkalisalze und Calciumsalz leicht zerfliesslich.

Bariumsalz, $Ba(C_{10}H_{11}O_5)_2 + 5H_2O$, krystallisirt.

Iridinsäuremethylester, $C_9H_{11}O_3(CO_2CH_3)$. Zähes, über 360° siedendes Oel.

Iridinsäureäthylester, $C_9H_{11}O_3(CO_2C_2H_5)$, gelbes, bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt destillirendes Oel.

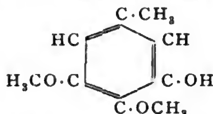
Benzoyliridinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(O\cdot COC_6H_5)(CH_2\cdot COOH)$. Eine alkalische Iridinsäurelösung wird mit Benzoylchlorid geschüttelt, das Reactionsprodukt durch Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 131°.

Acetyliridinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_2(O\cdot COCH_3)(CH_2\cdot CO_2H)$. Aus Iridinsäure und Acetylchlorid. Schmp. 125°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform; unlöslich in Ligroïn.

Methyliridinsäure, $C_6H_2(OCH_3)_3(CH_2\cdot CO_2H)$. Eine methylalkoholische Lösung von Iridinsäure wird mit überschüssigem Natriummethylat und Jodmethyl digerirt; der zuerst entstandene Methylester wird durch Lauge verseift. Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Trimethylgallusäure. Giesst man eine Auflösung von Methyliridinsäure in verdünnter Essigsäure in überschüssiges Bromwasser, so scheidet sich Dibrommethyliridinsäure, $C_6Br_2(OCH_3)_3(CH_2\cdot CO_2H)$, in derben, bei 152° schmelzenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen Krystallen ab; ergiebt bei richtig geleiteter Oxydation mit Salpetersäure Dibromtrimethylgallussäure.

Methyliridinsaures Silber, $C_{11}H_{13}AgO_5$. Aus der Lösung des iridinsauren Ammoniaks als gelatinöse Masse gefällt. Krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln.

Iridol, $C_9H_{12}O_3$,

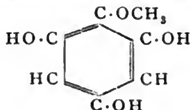


Entsteht durch Abspaltung von CO_2 aus Iridinsäure bei der trocknen Destillation. — Grosse, bei 57° schmelzende Krystalle; fast unlöslich in kaltem Wasser; wird von Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol und Chloroform leicht aufgenommen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett. Durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge entstehen 2 isomere Aldehyde.

Benzoyliridol, $C_6H_2(OCH_3)_2\cdot CH_3(O\cdot COC_6H_5)$. Aus Iridol beim Schütteln mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung. Weisse, bei 68° schmelzende, in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigäther leicht lösliche Blättchen.

Methyliridol, $C_6H_2(OCH_3)_3\cdot CH_3$. Gewonnen durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine methylalkoholische Lösung von Iridolnatrium. Farbloses, bei 236—237° siedendes Oel. Durch Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung ensteht Trimethylgallussäure.

Iretol, $C_7H_8O_4$,



Entsteht neben Iridinsäure und Ameisensäure bei der Spaltung des Irigenins durch Kalilauge. Wird aus der Lösung in Essigäther durch Chloroform in weissen, bei 186° schmelzenden Nadeln gefällt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Essigäther. Eisenchlorid ruft in wässriger Lösung Violettfärbung hervor, die schnell in Braunroth übergeht; die salzsaure Lösung färbt Holz violett. Bildet mit aromatischen Aldehyden feste Condensationsprodukte. Leicht zersetzlich; Oxydationsmittel bilden Oxalsäure; Alkalien spalten in wässriger Lösung langsam Aceton und Essigsäure ab. Durch Einwirkung von Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur entsteht Phloroglucin, durch Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 130—150° 1-, 2-, 3-, 5-Tetroxybenzol. Durch Brom erhält man in ätherischer Lösung bei niederer Temperatur krystallinische Substitutionsprodukte; bei Anwesenheit von Wasser bildet sich Hexabromaceton oder Bromoform. Wird eine wässrige Auflösung von 1 Mol. Iretol und 2 Mol. Natriumnitrit mit einem geringen Ueberschuss von Essigsäure versetzt, so scheiden sich kleine, rothe Krystalle von der Zusammensetzung $C_7H_3NaN_2O_5 + 2H_2O$ ab. Das Iretol zeigt die Eigenschaften der Tautomerie namentlich bei den Methylderivaten: Monomethyliretol, Tetramethyliretol, Benzoyltetramethyliretol, Dihydrotetramethyliretol, Pentamethyliretol; cf. l. c., pag. 2029—2038.

Tribenzoyliretol, $C_6H_2(OCH_3)(O \cdot COC_6H_5)_3$. Man lässt eine Auflösung von 1 Mol. Iretol und 3 Mol. Natriumäthylat in absolutem Alkohol mehrere Tage mit einem geringen Ueberschuss von Benzoylchlorid stehen. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der Rückstand mit Aether aufgenommen. Ein in Alkohol, Aether, Essigäther, Benzol und Chloroform leicht lösliches, in Wasser und Ligroïn unlösliches Harz. J. Abel.

Verbrennungswärmen organischer Substanzen.*) Nach dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie giebt die bei einer beliebigen chemischen Reaction entwickelte oder absorbirte Wärmemenge die Differenz des Energieinhaltes der ursprünglichen Verbindungen und der Reactionsprodukte. Wenn also die Thermochemie lehrt, dass bei der Verbrennung eines Kohlenwasserstoffes zu Kohlensäure und Wasser »q« Calorien entwickelt werden, so haben wir stets die Gleichung:

$$E\left[(C_xH_y) + \left(2x + \frac{y}{2}\right) O\right] = q + E\left[xCO_2 + \frac{y}{2} H_2O\right]$$

*) 1) Ann. chim. et phys. (6) 6, pag. 546; 10, pag. 432; 13, pag. 289; vergl. auch Stohmann, Kleber und Langbein, Journ. pract. Chem. 39, pag. 503. 1889. 2) Thermochem. Unters. 4, pag. 242 fl. 3) Journ. prakt. Chem. 40, pag. 128. 1889. 4) Thermochem. Unters. 4, pag. 243. 5) Ibid. 4, pag. 244. 6) Journ. pract. Chem. 40, pag. 359. 1889. 7) Ibid. 8) Thermochem. Untersuch. 4, pag. 244. 8) Ibid., pag. 288. 10) Journ. pract. Chem. 40, pag. 144. 1889. 11) Ibid., pag. 357. 12) Compt. rend. 113, pag. 246. 1891. 13) Journ. pract. Chem. 40, pag. 202. 1889. 14) Stohmann und Langbein, Journ. pract. Chem. 46, pag. 530. 1892. 15) Dieselb., ibid. 45, pag. 305. 1892. 17) Wied. Ann. 37, pag. 417. 1889. 18) Thermochem. Unters. 2, pag. 289. 19) Ann. chim. et phys. (6) 18, pag. 107. 1889. 20) Ibid. (5) 9, pag. 296. 1876. 21) Ibid. (5) 9, pag. 295. 1876. 22) Compt. rend. 116, pag. 1197. 1893. 23) Thermochem. Unters. 2, pag. 95; 4, pag. 59. 24) Journ. pract. Chem. 33, pag. 256 1886. 25) Thermochem. Unters. 4, pag. 76. 26) Compt. rend. 115, pag. 283. 1887. 27) Ibid. 116, pag. 1472. 1888. 28) Ann. chim. et phys. (5) 23, pag. 184. 1881. 29) Journ. pract. Chem. 45, pag. 475. 1892. 30) Zeitschr. physik. Chem. 10, pag. 3. 1892. 31) Journ. pract. Chem. 42, pag. 251. 1890. — Eine Zusammenstellung sämmtlicher bisher bestimmten Verbrennungswärmen siehe Landolt-Börnstein, Chemisch physikalische Tabellen, 2. Auflage.

wenn wir mit E[—] den Energieinhalt der in den Klammern enthaltenen Verbindungen oder Elemente bezeichnen.

Um die Verbrennungswärme organischer Verbindungen zu bestimmen, benützt man jetzt allgemein die sogenannte Explosionsbombe von BERTHELOT (1), in welcher die organische Substanz mit Sauerstoff, der auf einen Druck von ca. 25 Atm. zusammengepresst ist, verbrannt wird. Die Entzündung geschieht mittelst des Funkens eines Inductionsapparates.

Vergleicht man die Verbrennungswärmen homologer Verbindungen mit einander, so ergiebt sich zunächst das schon von FAVRE und SILBERMANN erkannte Gesetz, dass der gleichen Zusammensetzungsdifferenz CH_2 in der Regel eine gleiche Differenz der Verbrennungswärme entspricht:

So fand J. THOMSEN (2) für einige Paraffine:

		Δ
Methan	211·93 Cal.	
		158·49 Cal.
Aethan	370·44 „	
		158·76 „
Propan	529·20 „	
		158·00 „
Trimethylmethylen . . .	687·20 „	
		159·90 „
Tetramethylmethylen . .	847·10 „	
		152·10 „
Hexan	999·20 „	

Derselbe Thermochemiker ermittelte für die Verbrennungswärme einiger Olefine die folgenden Werthe:

		Δ
Aethylen	333·35 Cal.	
		159·39 Cal.
Propylen	492·74 „	
Trimethylen	499·43 „	157·88 „
Isobutylen	650·62 „	
		157·01 „
Amylen (Trimethyläthylen)	807·63 „	

Es beträgt also die der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 entsprechende Zunahme der Verbrennungswärme im Mittel dieser Versuche 158 Cal.

Sehr angenähert dieselbe Differenz findet sich bei anderen Verbindungen wieder. So fand J. THOMSEN für die Verbrennungswärme der Alkylhalogenverbindungen im dampfförmigen Zustande:

		Δ
Methylchlorid	164·77 Cal.	
		157·16 Cal.
Aethylchlorid	321·93 „	
		158·27 „
Propylchlorid	480·20 „	
		157·71 „
Isobutylchlorid	637·91 „	
Monochloräthylen . . .	286·15 „	
		155·03 „
Monochlorpropylen . . .	441·19 „	
Aethylenchlorid	272·00 „	
Aethylidenchlorid . . .	272·05 „	157·47 „
Chloracetol	429·52 „	
Chloroform	70·49 „	
		155·44 „
Monochloräthylenchlorid .	225·93 „	
Methylbromid	184·71 „	
		157·19 „
Aethylbromid	341·82 „	
		157·47 „
Propylbromid	499·29 „	

		Δ
Methyljodid	201·51 Cal.	
		157·65 Cal.
Aethyljodid	359·16 „	

und für die Alkohole:

		Δ
Methylalkohol	182·23 „	
		158·30 Cal.
Aethylalkohol	340·53 „	
		158·10 „
Propylalkohol	498·63 „	
Isopropylalkohol	493·32 „	
		165·17 „
Isobutylalkohol	658·49 „	
		161·58 „
Isoamylalkohol	820·07 „	

Dieselbe Gesetzmässigkeit findet sich nach STOHMANN, KLEBER und LANGBEIN (3) wieder bei dem Vergleich der auf den festen Aggregationszustand bezüglichen Verbrennungswärmen. So ergab sich für die Reihe der aromatischen Säuren:

		Δ
Benzoësäure	771·7 Cal.	
		156·9 Cal.
Toluylsäure	928·6 „	
		156·6 „
Mesitylensäure	1085·2 „	
		153·4 „
Cuminsäure	1238·6 „	

Unter den bisher aufgezählten Verbindungen befinden sich einzelne Isomere, denen die gleiche Verbrennungswärme zukommt. So ist nach THOMSEN die Verbrennungswärme des Aethylenchlorids und die des Aethylidenchlorids gleich gross. Derselbe Thermochemiker (4) fand für Allylchlorid und Monochlorpropylen die gleiche Verbrennungswärme:

Allylchlorid	442·50 Cal.
Monochlorpropylen . .	441·19 „

Ebenso fanden STOHMANN, KLEBER und LANGBEIN für eine grosse Anzahl von stellungsisomeren Körpern sehr angenähert die gleiche Verbrennungswärme, so dass man geneigt war, diese Beziehung für eine ganz allgemein gültige zu halten; allein bei weiterer Ausdehnung des Beobachtungsmaterials stiess man auf zahlreiche Ausnahmen.

Es liegt zunächst auf der Hand, dass bei ungleichen Bindungsverhältnissen der Elementaratome, wie bei Propylen und Trimethylen, oder bei Methylformiat und Essigsäure von vornherein verschiedene Verbrennungswärmen zu erwarten sind. THOMSEN (5) fand denn auch in der That für die Verbrennungswärme der beiden zuletzt genannten Substanzen im dampfförmigen Zustande:

Methylformiat	241·21 Cal.
Essigsäure	225·35 „

Dieselben Unterschiede treten bei den folgenden von STOHMANN, KLEBER und LANGBEIN (6) untersuchten Substanzen zu Tage:

Oxalsäuredimethylester	402·1 Cal.
Bernsteinsäure	356·8 „
Methylmalonsäure	364·8 „
Bernsteinsäuredimethylester . .	703·6 „
symm. Dimethylbernsteinsäure .	671·0 „
asymm. „ „ „ . .	671·7 „

Bei diesem Befunde ist es auffallend, dass nach den Angaben derselben Thermochemiker (7) der Paroxybenzoësäure-Methylester und die Anissäure dieselbe Verbrennungswärme haben:

Paroxybenzoësäure-Methylester . . .	896·0 Cal.
Anissäure	895·2 „

Aus den oben erörterten Gründen wird man auch für zwei Substanzen wie Dimethyläther und Aethylalkohol nicht die gleiche Verbrennungswärme erwarten dürfen.

THOMSEN (8) fand:

Dimethyläther	349·36 Cal.
Aethylalkohol	340·53 „

Allein auch bei weniger tief gehenden Unterschieden in der Constitution und bei gleicher chemischer Function der isomeren Verbindungen ergeben sich ganz unzweideutige Verschiedenheiten der Verbrennungswärmen.

So fand THOMSEN (9) für die isomeren Alkohole, dass den primären Alkoholen in der Regel eine grössere Verbrennungswärme zukommt als den secundären und den tertiären:

Propylalkohol	498·63 Cal.
Isopropylalkohol	493·32 „
Isobutylalkohol	658·49 „
Trimethylcarbinol	641·34 „
Isoamylalkohol	820·07 „
Dimethyläthylcarbinol	810·45 „

STOHMANN, KLEBER und LANGBEIN (10) fanden für stellungsisomere aromatische Säuren entschieden abweichende Verbrennungswärmen:

	Oxybenzoësäuren	Toluylsäuren
Ortho	729·5 Cal.	929·4 Cal.
Meta	729·0 „	929·1 „
Para	725·9 „	927·4 „

Die genannten Forscher sind um so weniger geneigt, diese Verschiedenheiten zufälligen Versuchsfehlern zuzuschreiben, als sich bei dem Vergleich der Phtalsäuren und ihrer Methylester dieselben Unterschiede ergeben haben (11).

	Phtalsäuren	Phtalsäure-Methylester
Ortho	771·6 Cal.	1113·9 Cal.
Meta	768·8 „	1111·7 „
Para	770·9 „	1112·2 „

Ebenso fanden BERTHELOT und MATIGNON (12) für die isomeren Dinitro- und Trinitrobenzole verschiedene Verbrennungswärmen

	Dinitrobenzole
Ortho	704·6 Cal.
Meta	698·1 „
Para	696·5 „
	Trinitrobenzole
1. 3. 5	665·9 Cal.
1. 2. 4	680·5 „

Die auffallendsten Unterschiede ergaben sich nach LUGININ, sowie nach den ausgedehnten Messungen von STOHMANN, KLEBER und LANGBEIN (12) für die isomeren Säuren der Oxalsäurereihe, insofern den Derivaten der Malonsäure und der Bernsteinsäure stark von einander abweichende Verbrennungswärmen zukommen. So fanden die drei zuletzt genannten Thermochemiker:

Methylmalonsäure	364·8	Cal.
Bernsteinsäure	356·8	„
Aethylmalonsäure	517·9	„
Brenzweinsäure	515·2	„
Propylmalonsäure	675·1	„
Aethylbernsteinsäure	672·2	„

Die Derivate der Malonsäure haben also durchweg eine höhere Verbrennungswärme als die isomeren Bernsteinsäurederivate. Aehnliche Beziehungen bestehen zwischen der Erucasäure und der Brassidinsäure, sowie deren Derivaten (14).

Erucasäure	3297·3	Cal.
Brassidinsäure	3290·1	„
Dierucin	6979·5	„
Dibrassidin	6953·7	„
Trierucin	10265·5	„
Tribrassidin	10236·0	„

Auch die verschiedenen Verbrennungswärmen der Fumar- und der Maleïnsäure scheinen, wie später auseinanderzusetzen sein wird, darin begründet zu sein, dass die erstere als ein Derivat der Bernsteinsäure, die letztere dagegen als ein solches der Methylmalonsäure zu betrachten ist.

Bei dem Vergleich der Verbrennungswärmen wirklich homologer Verbindungen ergiebt sich wieder die constante, der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 entsprechende Differenz:

			Δ
Malonsäure	207·3	Cal.	
			157·8 Cal.
Methylmalonsäure	365·1	„	
			151·6 „
Dimethylmalonsäure, Methylmalonsäure	516·7	„	
			158·3 „
Propylmalonsäure, Isopropylmalonsäure	675·1	„	
Bernsteinsäure	356·8	„	
			158·4 „
Methylbernsteinsäure	515·2	„	
			156·1 „
Dimethyl-, Aethyl- bernsteinsäure	671·3	„	

Auf eine merkwürdige Beziehung, welche die Messungen derselben Thermochemiker kennen gelehrt haben, möge hier noch hingewiesen werden. Vergleicht man nämlich die höheren Homologen der uns augenblicklich beschäftigenden Reihe, so findet man die constante Zunahme der Verbrennungswärmen nur für die Säuren mit paarer und unpaarer Kohlenstoffanzahl:

			Δ
Malonsäure	207·3	Cal.	
			2 × 154·9 Cal.
Glutarsäure	517·2	„	
			2 × 156·2 „
Pimelinsäure	829·6	„	
			2 × 155·9 „
Azelainsäure	1141·3	„	
Bernsteinsäure	356·8	Cal.	
			2 × 156·0 Cal.
Adipinsäure	668·9	„	
			2 × 158·4 „
Korksäure	985·6	„	
			2 × 156·6 „
Sebacinsäure	1296·8	„	

Diese Beobachtung verdient um so mehr Interesse, als v. BAEYER und HENRY etwas ganz Aehnliches für die Schmelzpunkte der besagten Säuren gefunden haben.

Kommt eine Verbindung in einer stabilen und einer labilen Form vor, so besitzt die stabile Form in der Regel eine kleinere Verbrennungswärme als die labile, die letztere geht also unter Wärme-Emission in die erstere über.

So kommt den Allylverbindungen ausnahmslos eine grössere Verbrennungswärme zu als den Propenylverbindungen (15):

Methylchavicol	1335·1 Cal.
Anethol	1324·2 „
Eugenol	1286·9 „
Isoeugenol	1268·1 „

Dieselbe Differenz findet sich für die Acetate und die Benzoate, sowie für das Methyleugenol und Methylisoeugenol. In denselben Beziehungen wie die obigen Verbindungen stehen zu einander:

Safrol	1244·7 Cal.
Isosafrol	1234·5 „
Apiol	1499·6 „
Isoapiol	1489·0 „

EYKMANN hat nachgewiesen, dass die Allylverbindungen leicht in Propenylverbindungen übergehen, die ersteren also eine labile Form repräsentiren. Ebenso haben die leichter vergährbaren Zuckerarten eine grössere Verbrennungswärme als die schwerer vergährbaren (16):

Glucose	673·7 Cal.
Galactose	669·9 „
Fructose	675·9 „
Sorbinose	666·6 „

Eine exceptionelle Stellung nehmen die Anfangsglieder jeder homologen Reihe ein, insofern ihre Verbrennungswärme grösser ist als man nach den bisher erörterten Gesetzmässigkeiten erwarten sollte. STOHMANN, KLEBER und LANGBEIN fanden z. B.

		Δ
Oxalsäure	60·2 Cal.	147·1 Cal.
Malonsäure	207·3 „	

und JAHN's (17) Versuche ergaben:

		Δ
Ameisensäure	62·87 Cal.	145·94 Cal.
Essigsäure	208·81 „	

Versuchsfehler können diese Abweichung nicht erklären, da z. B. für die Verbrennungswärme der Oxalsäure von verschiedenen Beobachtern nach ganz verschiedenen Methoden dieselben Werthe erhalten worden sind.

THOMSEN (18) fand durch Oxydation der Oxalsäure mittelst unterchloriger Säure:

59·8 Cal.

STOHMANN, KLEBER und LANGBEIN durch direkte Verbrennung in der Bombe

60·2 Cal.

und JAHN endlich durch Electrolyse:

60·5 Cal.

Ferner haben BERTHELOT und PETIT (19) dieselbe Abweichung für die Anfangsglieder bei den Nitrilen wiedergefunden:

		Δ
Blausäure	152·3 Cal.	
		139·2 Cal.
Acetonitril	291·5 „	
		154·8 „
Propionitril	446·3 „	
Dicyan	262·5 Cal.	
		132·9 Cal.
Dicyanmethylen	395·4 „	
		149·6 „
Dicyanäthylen	545·0 „	
		154·6 „
Dicyanpropylen	699·6 „	

Aus den Verbrennungswärmen der organischen Verbindungen lassen sich nun die Entstehungswärmen derselben berechnen, die vielfach besonders bei den Kohlenwasserstoffen mit Erfolg haben benützt werden können, um über die Constitution der fraglichen Verbindungen einigen Aufschluss zu erlangen.

Wenn ein Kohlenwasserstoff zu Kohlensäure und Wasser unter der Wärmeentwicklung $f(C_x H_y)$ verbrannt wird, so ist nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie:

$$x(C, O_2) + \frac{y}{2}(H_2, O) - f(C_x, H_y) - (C_x, H_y) = 0$$

oder

$$(C_x, H_y) = x(C, O_2) + \frac{y}{2}(H_2, O) - f(C_x, H_y),$$

wenn der von J. Thomsen eingeführten Schreibweise gemäss die Klammerausdrücke die Wärmetönungen geben, welche der Verbindung der in den Klammern enthaltenen Elemente entsprechen. Es beträgt nun nach Thomsen

$$(H_2, O) = 68{\cdot}36 \text{ Cal.}$$

und nach Favre und Silbermann:

$$(C, O_2) = 96{\cdot}96 \text{ Cal.}$$

für amorphe Kohle. Wir erhalten also durch Einsetzung dieser Werthe und der früher angegebenen Verbrennungswärmen die der Bildung aus amorpher Kohle und gasförmigem Wasserstoff entsprechenden Wärmetönungen, und zwar für constanten Druck. Um daraus die Bildungswärmen für constantes Volum ableiten zu können, müssen wir für jedes verschwundene Molekularvolumen von der Bildungswärme bei constantem Druck

$$(0{\cdot}54 + 0{\cdot}002t) \text{ Cal.}$$

abziehen. Beziehen wir, wie gewöhnlich, die Angaben auf eine mittlere Temperatur von 20°, so erhalten wir demnach 0·58 Cal. für die in Abzug zu bringende Wärmemenge.

Es betragen demnach die gesuchten Bildungswärmen für die gasförmigen Verbindungen:

	bei constantem Druck	bei constantem Volumen
(C, H_4)	21·75 Cal.	21·17 Cal.
(C_2, H_6)	28·56 „	27·40 „
(C_3, H_8)	35·11 „	33·37 „
(C_4, H_{10})	42·45 „	40·13 „
(C_5, H_{12})	47·85 „	44·95 „
(C_6, H_{14})	61·08 „	57·60 „
(C_2, H_4)	— 2·71 „	— 3·29 „
(C_3, H_6)	3·22 „	2·06 „
(C_4, H_8)	10·66 „	8·92 „
(C_5, H_{10})	18·97 „	16·65 „
(C_2, H_2)	— 47·77 „	— 47·77 „

Denken wir uns, es solle sich Acetylen aus amorphem Kohlenstoff und gasförmigem Wasserstoff bilden, so müssten dabei folgende Reactionen Platz greifen.

Der Kohlenstoff muss in den gasförmigen Zustand übergeführt und seine Molekel in diskrete Atome zerlegt werden. Ebenso müsste die Wasserstoffmolekel in diskrete Atome gespalten werden, erst dann können die Kohlenstoff- und die Wasserstoffatome zu Acetylen zusammentreten. Bezeichnen wir also die Zerlegungs- und die Verdampfungswärme für eine aus zwei Atomen zusammengesetzt gedachte Kohlenstoffmolekel mit 2d, die Zersetzungswärme einer Wasserstoffmolekel mit hh, die Wärmemenge, welche bei der Vereinigung eines Kohlenstoffatomes mit einem Wasserstoffatom frei wird, mit ch und schliesslich die der gegenseitigen Bindung zweier Kohlenstoffatome durch dreifache Bindung entsprechende Wärmetönung mit v_3, so würde sich ergeben:

$$(C_2, H_2) = -2d - hh + v_3 + 2ch.$$

Durch ganz anologe Betrachtungen erhalten wir für die Bildungswärme des Aethylens, beziehentlich des Aethans die beiden Ausdrücke:

$$(C_2, H_4) = -2d - 2hh + v_2 + 4ch,$$
$$(C_2, H_6) = -2d - 3hh + v_1 + 6ch,$$

wenn wir mit v_2, beziehentlich v_1 die Wärmeentwicklung bezeichnen, die durch die Aneinanderkettung zweier Kohlenstoffatome durch zwei, beziehentlich eine Valenz bedingt wird. Setzen wir

$$-hh + 2ch = 2q,$$

so ergiebt sich:

$$(C_2, H_2) = -2d + v_3 + 2q$$
$$(C_2, H_4) = -2d + v_2 + 4q$$
$$(C_2, H_6) = -2d + v_1 + 6q$$
$$(C_2, H_8) = -2d \qquad + 8q.$$

Diesen Betrachtungen liegt stillschweigend die Annahme zu Grunde, dass die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms als gleichwerthig zu betrachten sind, eine Annahme, die kaum ernstlichen Bedenken unterliegen wird.

Setzen wir für die Bildungswärmen des Aethans sowie des Methans die von Thomsen ermittelten Werthe ein, so erhalten wir:

$$27{\cdot}40 = -2d + v_1 + 6q$$
$$42{\cdot}34 = -2d \qquad + 8q,$$

mithin:

$$14{\cdot}94 = 2q - v_1.$$

Ebenso erhalten wir durch Vergleichen der Bildungswärmen des Aethylens und des Methans:

$$45{\cdot}63 = 4q - v_2,$$

des Acetylens und des Methans:

$$90{\cdot}51 = 6q - v_3.$$

Eliminiren wir aus diesen drei Gleichungen die Grösse q, so erhalten wir:

$$2v_1 - v_2 = 15{\cdot}75 \text{ Cal.}$$
$$3v_1 - v_3 = 45{\cdot}29 \quad ,,$$

oder

$$v_1 + v_2 - v_3 = 29{\cdot}54 \text{ Cal.}$$

Diese Gleichungen sagen aus, dass der Uebergang einer doppelten Bindung in zwei einfache, sowie einer dreifachen in drei einfache Bindungen von einem bedeutenden Energieverluste begleitet ist, ein Befund, der sich mit rein chemischen Erfahrungen in vollkommener Uebereinstimmung befindet. Es ist bekannt,

wie leicht die sogenannten ungesättigten Verbindungen, in denen wir mehrfache Bindungen der Kohlenstoffatome unter einander annehmen, weitere Bestandtheile aufnehmen, wobei sich die mehrfachen in einfache Bindungen verwandeln Dieser Vorgang müsste nach dem Obigen unter bedeutender Wärmeentwicklung ablaufen. Das ist in der That der Fall. So fand BERTHELOT (20), dass bei der Aufnahme von Bromdampf durch Aethylen unter Bildung von dampfförmigem Bromäthylen 27·2 Cal. entwickelt werden. Derselbe Forscher (21) wies nach, dass die Aufnahme von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure durch Amylen unter Bildung von secundären Amylhalogenverbindungen von einer namhaften Wärmeentwicklung begleitet ist:

$$(C_5H_{10}, HCl) = 14{\cdot}8 \text{ Cal.}$$
$$(C_5H_{10}, HBr) = 15{\cdot}2 \text{ „}$$

Ebenso fanden LUGININ und KABLUKOW (22) in neuester Zeit:

$$(C_5H_{10}, Br_2) \quad = 27{\cdot}285 \text{ Cal.}$$
$$(C_6H_{12}, Br_2) \quad = 28{\cdot}843 \text{ „}$$
$$(C_6H_{10}, Br_4) \quad = 56{\cdot}114 \text{ „} = 2 \times 28{\cdot}057 \text{ Cal.}$$
$$(C_3H_5{\cdot}OH, Br_2) = 27{\cdot}732 \text{ „}$$
$$(C_4H_5Br, Br_2) \quad = 26{\cdot}695 \text{ „}$$

Eine weitere Gleichung, die uns bei unseren späteren Betrachtungen von Nutzen sein wird, gewinnen wir durch die Vergleichung der Bildungswärmen des Acetylens und des Aethylens:

$$-3{\cdot}29 = -2d + v_2 + 4q$$
$$-47{\cdot}77 = -2d + v_3 + 2q$$

also:

$$v_2 - v_3 + 2q = 44{\cdot}48 \text{ Cal.}$$

Es fragt sich nunmehr, ob mit Hilfe dieser Gleichungen ein Aufschluss über die Constitution complicirterer Kohlenwasserstoffe zu gewinnen ist.

Bekanntlich ist es noch heute controvers, ob die sechs Kohlenstoffatome des Benzolringes durch neun einfache oder durch drei einfache und drei doppelte Bindungen mit einander verkettet sind.

Denken wir uns, das gasförmige Benzol entstünde aus drei Molekeln Acetylen unter Verwandlung der drei dreifachen Bindungen in neun einfache, so müsste die Bildungswärme des Benzols bei constantem Volum gegeben sein durch den Ausdruck:

$$x = 3\,(C_2, H_2) + 9v_1 - 3v_3 - 1{\cdot}16;$$

daraus folgt, da

$$9v_1 - v_3 = 135{\cdot}87 \text{ Cal.}$$

ist,

$$x = -8{\cdot}60 \text{ Cal.}$$

Nehmen wir hingegen an, das Benzol enthielte drei einfache und drei doppelte Bindungen, so würden wir zu setzen haben:

$$x = 3\,(C_2, H_2) + 3v_1 + 3v_2 - 3v_3 - 1{\cdot}16,$$

woraus sich ergiebt:

$$x = -55{\cdot}85 \text{ Cal.}$$

THOMSEN (23) bestimmte die Verbrennungswärme des Benzoldampfes zu 799·35 Cal., woraus sich die Bildungswärme bei constantem Volum zu

$$-13{\cdot}67 \text{ Cal.}$$

berechnen würde. STOHMANN (24) fand für die Verbrennungswärme des flüssigen Benzols 779·2 Cal., woraus sich, da die latente Verdampfungswärme 8·82 Cal. beträgt, die Verbrennungswärme des Benzoldampfes zu 788·02 Cal. und seine

Bildungswärme bei constantem Volum zu — 2·92 Cal. berechnet. Die STOHMANN'sche Zahl ist wohl die zuverlässigere, jedenfalls sprechen beide Angaben, sowohl die von THOMSEN als die von STOHMANN vielmehr zu Gunsten von neun einfachen als von drei einfachen und drei doppelten Bindungen.

Mit dem Benzol isomer ist das Dipropargyl, welchem die Constitution:



$$CH \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$$

zukommt. Demgemäss müsste seine Bildungswärme:

$$3\,(C_2, H_2) + 3v_1 - v_3 - 1{\cdot}16 = -\,99{\cdot}18 \text{ Cal.}$$

betragen. THOMSEN (25) bestimmte die Verbrennungswärme des dampfförmigen Propargyls zu 882·88 Cal., woraus sich fur die Bildungswärme bei constantem Volum der Werth — 97·20 Cal. ergiebt. Derselbe stimmt mit dem berechneten Werthe sehr gut überein.

Ein drittes Isomeres des Benzols ist von GRINER (26) durch vorsichtige Oxydation des Allylenkupfers dargestellt worden; demselben kommt die Constitution:



$$CH_3 - C \equiv C - C \equiv C - CH_3$$

zu. Es enthält mithin, wie das Dipropargyl, drei einfache und zwei dreifache Bindungen, müsste mithin die gleiche Entstehungs- und Verbrennungswärme haben wie das Dipropargyl. LUGININ (27) fand für die Verbrennungswärme des festen Körpers:

$$847{\cdot}4 \text{ Cal.},$$

woraus sich die Verbrennungswärme der flüssigen Verbindung zu beiläufig 851 Cal. berechnen würde, während BERTHELOT und OGIER (28) für die Verbrennungswärme des flüssigen Dipropargyls 853·6 Cal., also wirklich denselben Werth fanden.

Die höheren Homologen des Benzol können wir uns aus Acetylen und Grubengas entstanden denken, demgemäss müsste die Bindungswärme des Toluol gegeben sein durch den Ausdruck:

$$x = 3\,(C_2, H_2) + (C, H_4) - 3v_3 + 10v_1 - 2q - 1{\cdot}74,$$

wenn wir wieder in dem Benzolring neun einfache Kohlenstoffverbindungen annehmen. Setzen wir die Zahlenwerthe ein, so erhalten wir:

$$x + 122{\cdot}14 = 10v_1 - 3v_3 - 2q - 1{\cdot}74,$$

oder da:

$$9v_1 - 3v_3 = 135{\cdot}87$$

ist:

$$x = 2{\cdot}95 \text{ Cal.}$$

Nach den Bestimmungen von THOMSEN, die wahrscheinlich zu hoch ausgefallen sind, beträgt die Verbrennungswärme des dampfförmigen Toluols 955·68 Cal., woraus sich die Bildungswärme bei constantem Volum zu — 5·26 Cal., also in ziemlich naher Uebereinstimmung mit den obigen Daten ergeben würde.

In ähnlicher Uebereinstimmung lassen sich die Bildungswärmen der sämmtlichen Homologen des Benzols, sowie des Naphtalins und des Anthracens unter der Annahme einfacher Kohlenstoffbindungen in dem Benzolring berechnen, so dass die Thermochemie ziemlich unzweideutig gegen die Annahme doppelter Bindungen spricht, oder doch wenigstens erweist, dass die doppelten Bindungen in dem Benzolring mit denen in den Olefinen nicht zu vergleichen sind.

STOHMANN und KLEBER (29) haben die Hydrirungswärme verschiedener Benzolderivate ermittelt, um so über den Wärmewerth der etwa in dem Benzolring vorhandenen doppelten Bindungen Aufschluss zu erhalten.

Nach ihren Untersuchungen sind die folgenden Stufen der Hydrirung zu unterscheiden:

Die beiden ersten Wasserstoffatome werden unter starkem Energieverlust aufgenommen. Sie fanden z. B. folgende Verbrennungswärmen:

		Δ
Terephtalsäure	770·9 Cal.	65·2 Cal.
Δ 1-4-Dihydroterephtalsäure	836·1 „	
Terephtalsäure-Dimethylester	1112·2 „	69·1 „
Δ 1-4-Dihydroterephtalsäure-Dimethylester	1181·3 „	
Terephtalsäure	770·9 „	71·8 „
Δ 1-5-Dihydroterephtalsäure	842·7 „	

Bei dem Uebergang der Dihydrosäuren in Tetrahydrosäuren, und dieser wieder in Hexahydrosäuren tritt ein Energieverlust ein, der erstens viel geringer ist, als der bei der ersten Hydrirungsstufe, und zweitens dem bei den aliphatischen Verbindungen gefundenen sehr nahe kommt. So fanden sie:

		Δ
Δ 1-4-Dihydroterephtalsäure	836·1 Cal.	46·7 Cal.
Δ 1-4 Tetrahydroterephtalsäure	882·8 „	45·8 „
cis-Hexahydroterephtalsäure	928·6 „	

Diese Wärmewerthe entsprechen vollkommen denen, die sie bei dem Uebergange der Phenylacrylsäure in Phenylpropionsäure:

		Δ
β-Phenylacrylsäure	1042·3 Cal.	43·2 Cal.
β-Phenylpropionsäure	1085·5 „	

sowie bei dem Uebergang von Stilben in Dibenzyl beobachteten.

Die weitere Hydrirung, die eine Sprengung des Benzolringes zur Folge hat, bedingt einen bedeutenden Energieverlust; so fanden sie z. B.:

		Δ
cis-Hexahydroterephtalsäure	928·6 Cal.	57·0 Cal.
Korksäure	985·6 „	

Um die Richtigkeit dieser Beobachtungen zu prüfen, haben Stohmann und Kleber die Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe, von dem Benzol ausgehend, bis zu dem Hexan berechnet. Sie fanden:

		Δ
Benzol	779·8 Cal.	68·7 Cal.
Dihydrobenzol	848·5 „	45·3 „
Tetrahydrobenzol	893·8 „	45·3 „
Hexahydrobenzol	939·1 „	54·8 „
Hexan	993·9 „	

Direkte Versuche zur Bestimmung der Verbrennungswärme des Hexans hatten ergeben:

991·2 Cal.

In ähnlicher Weise lässt sich die Verbrennungswärme der Säuren von der Benzoësäure bis zu der Heptylsäure berechnen. Man erhält so, da die Verbrennungswärme der

Benzoësäure . . . . 771·7 Cal.

beträgt, für die der Heptylsäure 985·8 Cal., während die direkte Bestimmung, 989·0 Cal. ergeben hatte.

Ganz analog verhält sich die Thiophensäure bei der Hydrirung,, wie aus der folgenden Zahlenreihe hervorgeht:

		Δ
α-Thiophensäure	591·9 Cal.	
		68·7 Cal.
Dihydro-α-Thiophensäure	660·6 „	
		45·3 „
Tetrahydro-α-Thiophensäure	705·9 „	

Diese Resultate der thermochemischen Forschung stehen in direktem Widerspruch mit den Schlüssen, welche durch das Brechungsvermögen des Benzols und seiner Derivate nahegelegt wurden. Die Beobachtungen von J. W. BRÜHL u. A. sind nur unter der Annahme doppelter Bindungen im Benzolkern zu erklären. Doch ist diese Schlussfolgerung einigermaassen erschüttert worden durch die Beobachtung von LANDOLT und JAHN (30), dass die auf unendlich lange Wellen bezügliche, von jedem Einfluss der Dispersion befreite Molekularrefraction des Benzols eher zu Gunsten von neun einfachen als von drei einfachen und drei doppelten Bindungen der Kohlenstoffatome untereinander spricht. Auch die neueren chemischen Erfahrungen scheinen eher zu Gunsten von einfachen Bindungen, wie sie LADENBURG lange vor THOMSEN im Benzolkern annahm, zu sprechen, während BAMBERGER andrerseits fand, dass in aromatischen Dihydroverbindungen echte Aethylenbindungen anzunehmen sind, was mit den soeben auseinandergesetzten thermochemischen Resultaten in vollkommenem Einklang steht.

THOMSEN hat gesucht, auch für die Substitutionsprodukte der Kohlenwasserstoffe ähnliche Rechnungen durchzuführen, wie die für Kohlenwasserstoffe oben auseinandergesetzten. Dieser Versuch muss als gescheitert betrachtet werden, da der verdienstvolle Forscher bei seinen Betrachtungen von Voraussetzungen ausgegangen ist, die zum Theil direkt falsch sind, zum Theil ernsten Zweifeln unterliegen. Es lassen sich aber aus dem werthvollen Material, das durch ihn und andre Thermochemiker beschafft worden ist, einige interessante Schlüsse ziehen, bei welchen wir noch zu verweilen haben.

Beim Vergleich der Verbrennungswärmen der Halogenderivate mit denen der Kohlenwasserstoffe, von welchen sie sich ableiten lassen, erhält man sehr angenähert constante Differenzen:

Chloride:

$f(CH_4) - f(CH_3Cl) = 211·93 - 164·63 = 47·30$ Cal.
$f(C_2H_6) - f(C_2H_5Cl) = 370.44 - 321·92 = 48·51$ „
$f(C_3H_8) - f(C_3H_7Cl) = 529·21 - 480·20 = 49·01$ „
$f(C_4H_{10}) - f(C_4H_9Cl) = 687·19 - 637·91 = 49·28$ „
$f(C_6H_6) - f(C_6H_5Cl) = 799·35 - 751·70 = 47·65$ „

Phenylchlorid und Benzol stehen also in derselben Beziehung zu einander wie die Paraffine und die Alkylchloride.

Bromide:

$f(CH_4) - f(CH_3Br) = 211·93 - 184·71 = 27·22$ Cal.
$f(C_2H_6) - f(C_2H_5Br) = 370·44 - 341·82 = 28·52$ „
$f(C_3H_8) - f(C_3H_7Br) = 529·21 - 499·29 = 29·92$ „

Jodide:

$f(CH_4) - f(CH_3J) = 211·93 - 201·51 = 10·42$ Cal.
$f(C_2H_6) - f(C_2H_5J) = 370·44 - 359·16 = 11·28$ „

Ganz dieselbe Beziehung findet sich auch bei den Alkoholen wieder:

$f(CH_4) - f(CH_3 - OH) = 211·93 - 182·23 = 29·70$ Cal.
$f(C_2H_6) - f(C_2H_5 - OH) = 370·44 - 340·53 = 29·91$ „
$f(C_3H_8) - f(C_3H_7 - OH) = 529·21 - 498·63 = 30·58$ „
$f(C_4H_{10}) - f(C_4H_9 - OH) = 687·19 - 658·49 = 28·70$ „
$f(C_6H_6) - f(C_6H_5 - OH) = 799·35 - 768·76 = 30·59$ „

Auch die Beziehung des Phenols zu dem Benzol ist dieselbe, wie die der Alkohole zu den entsprechenden Grenzkohlenwasserstoffen.

Für die Amine endlich ergiebt sich nach den Beobachtungen von THOMSEN:

$$f(CH_4) - f(CH_3 - NH_2) = 211{\cdot}93 - 258{\cdot}32 = -46{\cdot}39 \text{ Cal.}$$
$$f(C_2H_6) - f(C_2H_5 - NH_2) = 370{\cdot}44 - 415{\cdot}67 = -45{\cdot}23 \text{ „}$$
$$f(C_3H_8) - f(C_3H_7 - NH_2) = 529{\cdot}21 - 575{\cdot}74 = -46{\cdot}53 \text{ „}$$
$$f(C_6H_6) - f(C_6H_5 - NH_2) = 799{\cdot}35 - 838{\cdot}47 = -39{\cdot}12 \text{ „}$$

Sehen wir von dem abweichenden und noch nicht genügend erklärten Verhalten des Anilins ab, so zeigen die THOMSEN'schen Beobachtungen, dass dieselbe Reaction immer angenähert dieselbe Wärmetönung bedingt, gleichgültig mit welcher Substanz die Reaction vorgenommen wird.

Auch für diese Wahrnehmung haben die Untersuchungen von STOHMANN und seinen Schülern mannigfache Belege geliefert.

Wir können uns das Benzol aus dem Wasserstoff entstanden denken durch Substitution des einen Atoms in der Molekel durch die Phenylgruppe. Nach STOHMANN beträgt die Verbrennungswärme des gasförmigen Benzols 787·9 Cal., die des Wasserstoffes nach THOMSEN 68·36 Cal.; die Differenz der Verbrennungswärmen würde sich also zu 719·54 Cal. ergeben. In demselben Verhältniss nun aber wie das Benzol zu dem Wasserstoff, steht das Diphenyl zu dem Benzol, die Ameisensäure zu der Benzoësäure, die Phenylessigsäure zu der Essigsäure, die Hydrozimmtsäure zu der Propionsäure. Nach STOHMANN zeigen nun die Verbrennungswärmen aller dieser Substanzen in der That angenähert die gleichen Differenzen:

		Δ
Benzol (fest)	777·2 Cal.	717·1 Cal.
Diphenyl	1494·3 „	
Ameisensäure	60·2 „	711·5 „
Benzoësäure	771·7 „	
Essigsäure	210·0 „	723·2 „
Phenylessigssäure	933·2 „	
Propionsäure	365·6 „	719·9 „
Hydrozimmtsäure	1085·5 „	

Die Substitution des Wasserstoffes durch eine Hydroxylgruppe bedingt die gleiche Erniedrigung der Verbrennungswärme, gleichviel ob Benzol in Phenol, dieses in Dioxybenzol, oder Benzoësäure in Ozybenzoësäure, diese in Dioxybenzoësäure übergeht und so fort:

		Δ
Benzol (fest)	777·3 Cal.	
		45·0 Cal.
Phenol	732·3 „	
		48·9 „
Dioxybenzol	683·4 „	
		44·4 „
Trioxybenzol	639·0 „	

		Δ
Benzoësäure	771·7 „	
		43·6 Cal.
Oxybenzoësäure	728·1 „	
		51·2 „
Dioxybenzoësäure	676·9 „	
		43·0 „
Trioxybenzoësäure	633·9 „	

Die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe und der Phenole sowie der von ihnen ableitbaren Säuren zeigen angenähert dieselben Differenzen:

			Δ
Benzol	777·3	Cal.	— 5·6 Cal.
Benzoësäure	771·7	„	
Toluol	933·3	„	— 4·7 „
Toluylsäure	928·6	„	
Xylol	1089·3	„	— 4·1 „
Mesitylensäure	1085·2	„	
Naphtalin	1233·6	„	— 3.1 „
Naphtoësäure	1230·5	„	
Phenol	732·3	„	— 4·2 „
Oxybenzoësäure	728·1	„	
Resorcin	683·4	„	— 6·5 „
Resorcylsäure	676·9	„	
Pyrogallol	639·0	„	— 5·1 „
Trioxybenzoësäure	633·9	„	

Der Uebergang von Monocarbonsäuren in Polycarbonsäuren geht ohne messbare Wärmetönung vor sich:

Ameisensäure (fest)	60·3	Cal.
Oxalsäure	60·2	„
Essigsäure (fest)	206·2	„
Malonsäure	207·3	„
Propionsäure	364·3	„
Iso-Bernsteinsäure	364·8	„
Buttersäure	518·5	„
Glutarsäure	517·2	„
Benzoësäure	771·7	„
Phtalsäure	770·4	„
Trimesinsäure	768·5	„
Pyromellithsäure	777·4	„
Mellithsäure	788·2	„
Toluylsäure	928·6	„
Uvitinsäure	928·9	„

Die starke Abweichung der Mellithsäure dürfte auf Versuchsfehler zurückzuführen sein.

Bezüglich der Dicarbonsäuren hat STOHMANN (31) auf eine einfache Beziehung ihrer Verbrennungswärmen zu denen der Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich ableiten, hingewiesen. Bezeichnet man die Verbrennungswärmen der Dicarbonsäure mit A, die des entsprechenden Kohlenwasserstoffes im gasförmigen Zustande mit B, so ergiebt sich der Quotient $\frac{A}{B}$ sehr angenähert constant:

	A	B	$\frac{A}{B}$
Fumarsäure	320·1 Cal.	333·3 Cal.	0·9604
Maleïnsäure	326·3 „	„ „	0·9790
o-Phtalsäure	771·6 „	787·5 „	0·9798

Nach den Messungen von STOHMANN, KLEBER und LANGBEIN, sowie von BERTHELOT haben Benzoësäureanhydrid und Benzoësäure, Essigsäureanhydrid und Essigsäure dieselbe Differenz der Verbrennungswärmen:

		Δ
Benzoësäureanhydrid	1556·2 Cal.	12·8 Cal.
2 Mol. Benzoësäure	1543·4 „	
Essigsäureanhydrid	433·0 „	13·0 „
2 Mol. Essigsäure	420·0 „	

Nach STOHMANN ergiebt sich die gleiche Differenz bei dem Vergleich der Verbrennungswärmen des Phtalsäureanhydrides und der Phtalsäure:

		Δ
Phtalsäureanhydrid	784·0 Cal.	12·4 Cal.
Phtalsäure	771·6 „	

Es wurde schon oben bei Gelegenheit der Hydrobenzolderivate darauf hingewiesen, dass die Auflösung einer Aethylenbindung unter gleichzeitiger Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen eine Wärmebindung von 42—45 Cal. bedingt.

Auf Grund der bisher besprochenen Erfahrungen hat STOHMANN über die Constitution der Maleïn- und Fumarsäure eine Ansicht geäussert, die, wenn auch mit Vorsicht aufzunehmen, doch nicht mit Stillschweigen übergangen werden kann. Vergleicht man nämlich die Verbrennungswärmen:

		Δ
Bernsteinsäure	356·8 Cal.	36·7 Cal.
Fumarsäure	320·1 „	
Bernsteinsäure-Dimethyl	703·6 „	38·9 „
Fumarsäure-Dimethyl	664·7 „	
Isobernsteinsäure	364·8 „	38·5 „
Maleïnsäure	326·3 „	

so kann man sich des Schlusses nicht erwehren, dass die Fumarsäure ein Derivat der Bernsteinsäure, die Maleïnsäure dagegen ein Abkömmling der Isobernsteinsäure ist. Doch ist dieser Schluss kein ganz bündiger, da der Wärmewerth für die Hydrirung einigermaassen schwankt. So fanden STOHMANN, KLEBER und LANGBEIN:

		Δ
Hydrozimmtsäure	1085·5 Cal.	43·2 Cal.
Zimmtsäure	1042·3 „	
Dibenzyl	1811·3 „	48·1 Cal.
Stilben	1763·2 „	

und THOMSEN für die nachbenannten Alkohole:

		Δ
Propylalkohol	498·63 Cal.	33·87 Cal.
Allylalkohol	464·76 „	33·66 „
Propargylalkohol	431·10 „	

H. JAHN.

Verdauung. *) Die von der Natur den Menschen und Thieren unmittelbar zur Ernährung dargebotenen Stoffe können nur in wenigen Fällen (Sauerstoff, Wasser, Salze, Dextrose) direkt als solche in die Säftemasse des Körpers aufgenommen werden; die meisten bedürfen erst einer besonderen Vorbereitung, welche im Magendarmkanal bewerkstelligt und als Verdauung bezeichnet wird.

*) 1) Vergl. W. KÜHNE, phys. Chem. 1868; GORUP-BESANEZ, phys. Chem. 1875; F. HOPPE-SEYLER, phys. Chem., 2. Thl., die Verdauung und Resorption der Nährstoffe. 1878; HERRMANN, Handbuch. d. Phys. Bd. 5, Abth. 2. 1881; G. BUNGE, phys. Chem., 2. Aufl.; O. HAMMARSTEN, phys. Chem. 1891; W. D. HALLIBURTON, text-book of chemical physiology and pathology. 1891; R. NEUMEISTER, phys. Chem. mit Berücksichtigung der pathologischen Verhältnisse. 1893; A. GAMGEE, text-book of the physiological chemistry of the animal body, vol. 2. 1893. 2) C. SCHMIDT, Ann. Chem. Pharm. 92, pag. 42. 3) BIDDER und SCHMIDT, die Verdauungssäfte und der Stoffwechsel. 1852, pag. 61 folgde. (Mittelwerthe). 4) A. JOLLES, Monatsh. f.

Streng davon zu unterscheiden und zu trennen ist die Aufsaugung oder Resorption, die Aufnahme der Verdauungsprodukte aus dem Magendarmkanale in Blut und Lymphe; während die Verdauung hauptsächlich auf chemischen Vorgängen beruht, kommen bei der Aufsaugung fast nur physikalische in Betracht, vor allem die Osmose. Im Folgenden sollen nur die eigentlichen Verdauungsvorgänge behandelt werden.

Das Wesen der Verdauung ist ein Auflösungsprocess; die aufgenommene Nahrung wird mit einfachen Lösungsmitteln (Wasser, schwache Salzlösungen etc.) oder auch mit Reagentien in Berührung gebracht, welche die an sich unlöslichen oder wenn schon gelöst zur Ernährung direkt ungeeigneten Substanzen in lösliche, bezw. zur Ernährung geeignete umwandeln, häufig unter Spaltung des ursprünglichen Moleküls. Diese Reagentien sind meist sogen. Enzyme, welche von besonderen Organen, den Verdauungsdrüsen, bereitet werden; eine sehr kleine Menge derselben reicht hin, um grosse Mengen Nahrungsstoff zu lösen, und auf diese Weise erreicht der Organismus den Zweck der Verdauung mit dem geringsten Aufwande an Material und Kraft.

Die Verdauung beginnt mit der Aufnahme der Nahrung in den Mund (wenigstens bei Menschen und Säugethieren, auf welche sich das Nachfolgende vorwiegend bezieht), woselbst die erste Verdauungsflüssigkeit, der Speichel, das Gemisch der Secrete der *glandulae parotides*, *submaxillares*, *sublinguales* und der Mundschleimhaut hinzutritt und mit der Speise mehr oder weniger innig gemischt wird. Bezüglich der Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Secretes sei auf Bd. XI, pag. 45 dieses Werkes verwiesen; hier genüge die Bemerkung, dass das diastatische Enzym des Speichels, das Ptyalin, die Stärke und das Glykogen der Nahrung in Zucker umwandelt, und dass der Schleimgehalt die Oberfläche des Bissens schlüpfrig macht und dadurch das Verschlucken desselben erleichtert. Die Absonderung des Speichels scheint in geringem Maasse continuirlich zu erfolgen, in erheblich gesteigertem bei Reizung der Drüsennerven auf reflektorischem, direktem oder psychischem Wege. Dabei findet erhebliche Steigerung des Blutstroms durch die Drüsen und der Temperatur derselben statt.

Aus dem Munde gelangt die Speise durch die Speiseröhre in den Magen, eine grosse, sackähnliche, mit starken Muskelwandungen versehene Erweiterung des Verdauungskanals, welche innen mit Schleimhaut ausgekleidet ist. In dieser finden sich zahlreiche (ausser in der Gegend des Pylorus) eigentümliche Drüsen, die sogen. Labdrüsen, welche die zweite Verdauungsflüssigkeit, den Magensaft, absondern. Die Secretion desselben geschieht nicht continuirlich, sondern auf gewisse Reize hin, welche von der Magenschleimhaut aus auf reflektorischem Wege (in geringem Maasse auch durch psychische Vorstellungen) ausgelöst werden; besonders wirksam erweist sich die Berührung der Magenschleimhaut mit festen, verdaulichen und unverdaulichen Substanzen.

Um den Magensaft zu gewinnen, kann man sich verschiedener Methoden bedienen. Natürlichen Magensaft erhält man am besten aus natürlichen oder

---

Chem. 11, pag. 472. 5) Centralbl. f. klinische Medicin 8, No. 40. 6) Zeitschr. f. phys. Chem. 13, pag. 1. 7) Vergl. Jahresb. f. Thierchemie von MALY; Jahresb. über die Fortschritte der Anat. u. Physiol., von HOFMANN, bezw. HERRMANN u. SCHWALBE. 8) W. KÜHNE, physiol. Chem. 1868. 9) S. G. HEDIN, in: der Abbau der Eiweissstoffe, von E. DRECHSEL, Arch. f. (Anat. u.) Physiol. 1891, pag. 248—278. 10) RADZIEJEWSKI u. E. SALKOWSKI, Berl. Ber. 7, pag. 1050. 11) GUMILEWSKI, PFLÜGER's Archiv 39, pag. 556. 12) F. RÖHMANN, PFLÜGER's Archiv, 41, pag. 411. 13) s. u. A. BIENSTOCK, Zeitschr. f. klin. Med. 8, pag. 1. 14) s. bes. die Arbeiten v. W. KÜHNE, M. NENCKI, G. HÜFNER, E. BAUMANN, E. SALKOWSKI u. A.; Literatur bei Art. »Fäulniss« Bd. IV.

künstlichen Magenfisteln, welche letzteren in neuerer Zeit auch mehrfach bei Menschen angelegt worden sind, wenn die Nahrungsaufnahme durch den Mund wegen starkem Verengerung oder völligen Verschlusses der Speiseröhre unmöglich geworden war. Bringt man in den leeren, mit Wasser ausgespülten Magen irgend welche feste unlösliche Substanzen, z. B. Kieselsteinchen, Pfefferkörner, Sehnenstückchen etc. hinein, so beginnt die Secretion und bei passender Lagerung des Subjektes läuft dann der Magensaft aus der Fistelöffnung ab. Auch durch Einführung eines Katheters durch Schlund und Speiseröhre in den Magen kann man durch Heberwirkung oder Saugen flüssigen Mageninhalt herausholen, eine Methode, welche neuerdings vielfach zur Untersuchung von Magenkranken angewandt wird.

Für viele Zwecke, namentlich für Verdauungsversuche, kann man indessen auch einen sogen. künstlichen Magensaft benutzen, den man sich auf verschiedene Weise bereiten kann, durch Selbstverdauung gereinigter Magenschleimhaut (von Hund oder Schwein) in 0·1—0·2 % Salzsäure oder 0·3 % Phosphorsäure bei 35—40° (die erhaltene filtrirte Lösung kann durch Dialyse gegen verdünnte Säure von der angegebenen Stärke gereinigt werden), durch Auflösen eines künstlichen »Pepsinpräparates« in solcher verdünnten Säure, oder auch in der Weise, dass man gereinigte und in Stückchen zerschnittene Magenschleimhaut mit concentrirtem Glycerin übergiesst und längere Zeit stehen lässt; letzteres zieht dann allmählich das Pepsin aus, und wenn man etwas von dieser Lösung zu verdünnter Salzsäure hinzusetzt, so erhält man eine kräftig verdauende Flüssigkeit.

Der reine Magensaft des Menschen ist eine klare, wasserhelle Flüssigkeit von mehr oder weniger stark saurer Reaction, bisweilen fadenziehend, von schwachem Geruche; beim Erhitzen trübt sich derselbe nur ganz unbedeutend; das spec. Gew. war bei dem Safte einer Bäuerin 1·0022—1·0024 (2). Hundemagensaft enthält immer Verunreinigungen von zähem, glasigem Schleim, Speisereste, verschluckte Haare etc.; filtrirt ist er farblos bis gelblich; Schafsmagensaft ist hellbräunlich. Die Reaction des eigentlichen Magensaftes, des reinen Secretes der Labdrüsen, ist immer sauer, doch kann dieselbe durch das Hinzutreten von alkalischem Speichel abgeschwächt oder selbst überneutralisirt werden. In Bezug auf das Verhalten des Magensaftes gegen Reagentien möge erwähnt werden, dass derselbe durch Säuren, Alaun, Kupfervitriol, Eisenchlorid, Blutlaugensalz nicht gefällt wird, durch Alkalien und Alkalicarbonate werden Trübungen oder flockige Fällungen von Erdphosphaten mit etwas Eisen und organischer Substanz erzeugt; Sublimat fällt organische Substanzen mit etwas Enzym; Bleizucker fällt, salpetersaures Silber und Salpetersäure fällen Chlorsilber frei von organischen Substanzen; Alkohol erzeugt reichliche, flockige Fällung. Folgende Tabelle enthält die Resultate einiger Analysen von Magensaft verschiedener Herkunft.

Magensaft von	Mensch (2) (speichelhaltig)	Hund (3) (speichelfrei)	Hund (3) (speichelhaltig)	Schaf (3)
Wasser	994·40	973·06	971·17	986·14
Organische Stoffe	3·19	17·13	17·34	4·05
HCl frei	0·20	3·05	2·34	1·23
KCl	0·55	1·12	1·07	1·52
NaCl	1·46	2·50	3·15	4·37
NH_4Cl	—	0·47	0·54	0·47
$CaCl_2$	0·06	0·62	1·66	0·11
$Ca_2P_2O_8$	} 0.125	0·73	2·29	1·18
$Mg_2P_2O_8$		0·23	0·32	0·57
$FePO_4$		0·08	0·12	0·33

Die organischen Substanzen des Magensafts sind Spuren von Albumosen und Pepsin, etwas Schleim, ferner zwei Enzyme: Pepsin und Lab, wozu sich noch vermuthlich kleine Mengen anderer nicht näher bekannter gesellen. Die freie Säure ist Salzsäure. C. SCHMIDT wies zuerst nach, dass die Gesammtmenge der anorganischen Basen im Magensaft nicht hinreicht, um alles Chlor darin zu binden; der Ueberschuss an letzterem muss daher als Chlorwasserstoff vorhanden sein. Eine andere, viel ventilirte Frage ist die, ob diese Salzsäure in völlig freiem Zustande vorhanden ist, oder in Verbindung mit organischen Substanzen; gegen Stärke und Rohrzucker z. B. soll sich Magensaft weniger aktiv zeigen als reine Salzsäure von derselben Stärke. Ganz frischer, normaler Magensaft enthält nur Salzsäure; bei Gegenwart von Kohlehydraten findet sich nach längerem Stehen noch Milchsäure und in pathologischen Fällen Essigsäure und Buttersäure darin.

Diejenigen Stofte, denen der Magensaft seine physiologische Bedeutung verdankt, sind die beiden Enzyme Pepsin und Rennin (Lab), sowie die freie Salzsäure. Bezüglich der ersten beiden und ihrer Wirkung kann füglich auf den Artikel »Fermente« in diesem Werke hingewiesen werden; dieselben sind für den Organismus nicht unentbehrlich, wie der Versuch von CZERNY zeigte, der einem Hunde den Magen ganz herausgeschnitten und dann die Speiseröhre mit dem Darm wieder vereinigt hatte. Das Thier lebte noch sechs Jahre in voller Gesundheit, und bei der dann gemachten Section zeigte es sich, dass nur ein ganz kleines Stück Magenwand stehen geblieben war. Von viel grösserer Wichtigkeit ist dagegen die freie Salzsäure, denn ihre Menge ist genügend, um die Entwicklung von Fäulnissorganismen zu verhindern und schon entwickelte zu tödten. Da nun solche Mikroben stets mit den Speisen in grosser Menge verschluckt werden und sich im Darminhalte vortrefflich entwickeln könnten, so dient der Aufenthalt der Speisen im Magen dazu, um diese zu desinficiren. Fehlt in pathologischen Fällen die freie Säure im Magen, so kommt es leicht zu Gährungs- und Fäulnissprocessen, welche den Organismus schwer schädigen können, besonders wenn sich pathogene Mikroben ansiedeln.

Zum Nachweise der freien Salzäure (7) im ausgeheberten oder ausgepressten Magensafte sind viele Methoden angegeben, welche hauptsächlich in pathologischen Fällen zu diagnostischen Zwecken dienen sollen. Namentlich sind verschiedene Farbstoffe vorgeschlagen worden (Congoroth, Tropaeolin, Rothweinfarbstoff, Methylviolett, Eosin (4) u. a.), ferner das sogen. GÜNZBURG'sche Reagens (5) (1 Thl. Vanillin und 2 Thle. Phloroglucin in 30 Thln. absolutem Alkohol gelöst), welches mit einer etwas freie Salzsäure enthaltenden Flüssigkeit vermischt beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen rothen Rückstand hinterlässt. Ist dagegen genug Eiweiss oder Pepton oder Leucin vorhanden, um die gesammte Salzsäure zu binden, so entsteht die Rothfärbung nicht. Sodann hat SJÖQVIST (6) eine Methode ausgearbeitet, welche darauf beruht, dass beim Eindampfen und gelinden Glühen von Magensaft mit kohlensaurem Baryt nur dann ein in Wasser lösliches Barytsalz ($BaCl_2$) gebildet wird, wenn freie Salzsäure vorhanden war. Diese Methode hat aber den Nachtheil, dass sie auch die im Leucin oder Eiweissstoff gefundene Salzsäure als freie finden lässt. Da es sich nun bei klinischen Untersuchungen darum handelt, ob ein Magensaft physiologisch wirksam ist, d. h. Eiweiss zu verdauen vermag, so ist jedenfalls die physiologische Probe, d. h. ein Verdauungsversuch, die allerbeste, welche man anstellen kann. Fällt dieselbe negativ aus, so kann man sich durch Zusatz von Pepsin, bezw. Salzsäure zu dem Magensafte leicht überzeugen, welches dieser beiden Agentien darin fehlt.

Das unmittelbare Produkt der Magenverdauung, der resultirende Speisebrei, wird als (Magen-) Chymus bezeichnet, dessen Beschaffenheit und Zusammensetzung

natürlich je nach der Art der Nahrung und der Dauer der Einwirkung des Magensaftes bedeutende Verschiedenheiten zeigen muss. Gewöhnlich reagirt er durch und durch sauer, nur der Inhalt festerer Ballen reagirt bisweilen innen alkalisch. Während der Verdauung steigt die Acidität des Mageninhalts, was übrigens auch ausserhalb des Magens stattfindet und auf der Bildung von Milchsäure aus Traubenzucker zu beruhen scheint. Diese Säure hat man sehr oft im Chymus gefunden, in manchen Versuchen sogar anfangs allein, und erst später trat freie Salzsäure hinzu. Fäulniss tritt dagegen im sauren Chymus nicht ein. Albumosen, bez. Pepton findet man höchstens in geringer Menge, da sie sofort resorbirt werden, wohl aber Syntonin (Neutralisationspräcipitat). Traubenzucker ist meist vorhanden, auch nach Genuss von Rohrzucker, welcher durch den Magenschleim invertirt wird. Das Ptyalin des Speichels wird nicht verdaut, kann sogar, bei nicht zu stark saurer Reaction, noch lösend auf Stärke oder Glykogen einwirken. Verdünnt man das Filtrat von Chymus mit 0·2% Salzsäure, so zeigt es in der Regel noch verdauende Wirkung auf Fibrin.

Im Magen finden sich auch Gase; aus der mit dem Speichel verschluckten Luft wird der Sauerstoff absorbirt, während Kohlensäure hinzutritt, und zwar für 1 Vol. absorbirten Sauerstoffs ca. 2 Vol. CO_2.

Schon ca. 20′—½h nach der Mahlzeit beginnt die Entleerung des Magens, indem von Zeit zu Zeit, etwa alle Viertelstunden, kleine Mengen des Inhalts in den Darm ausgestossen werden, und nach 5—6h erfolgt dann eine mächtige Entleerung, bei welcher im Gegensatz zu vorher auch grössere Fleischstücke (beim Hunde) mit entweichen. Unter keinen Umständen ist die Verdauung im Magen vollständig, nicht einmal diejenige des Eiweisses und erst recht nicht die der Kohlehydrate und Fette, auf welche der Magensaft keine verdauende Wirkung ausübt. Die Darmverdauung ist daher absolut nothwendig; dieselbe erfolgt aber unter anderen Umständen als die Magenverdauung, dauert länger als diese und erstreckt sich auf alle eigentlichen Nahrungsstoffe.

Innerhalb des Darmrohrs treten noch folgende Verdauungssäfte zu dem Chymus: 1. die Galle, das Secret der Leber, 2. der Pankreassaft und 3. der Darmsaft. Bezüglich der Eigenschaften und Zusammensetzung der Galle kann auf diesen Artikel in diesem Werke hingewiesen werden; hier möge nur bemerkt werden, dass dieselbe kein Enzym enthält. Ihre Hauptwirkung erstreckt sich auf die Fette, deren Emulgirung durch den Pankreassaft sie ganz wesentlich erleichtert, und ferner befördert sie den Durchtritt des Fettes durch die Darmwand — wenigstens hat man gefunden, dass flüssige Fette durch eine mit Galle imbibirte Membran viel leichter hindurchgehen, als durch bloss mit Wasser getränkte. Da beim Zusammentreffen der Galle mit dem sauren Mageninhalt etwas Gallensäuren frei gemacht werden, von denen die Taurocholsäure beachtenswerthe antiseptische Wirkung besitzt, so kann auch diese in Erscheinung treten. Endlich ist die Taurocholsäure ein vortreffliches Fällungsmittel für gewisse Eiweisskörper der Nahrung und für Syntonin; daher werden diese niedergeschlagen, setzen sich an den Zotten der Darmschleimhaut als ein harzartiger, festhaftender Niederschlag an und werden durch die peristaltischen Bewegungen des Darms nicht weiter fortgeführt. Dieser Niederschlag enthält auch alles Pepsin, welches somit ausser Wirksamkeit gesetzt wird; trotzdem wirkt aber — älteren Anschauungen entgegen — Galle nicht störend auf die Verdauung im Magen, wenn sie in diesen hineingelangt, wie durch neuere Versuche an Hunden festgestellt ist.

Von hervorragendster Bedeutung für die Verdauung ist das Secret der Bauchspeicheldrüse, des Pankreas, da dasselbe reich an kräftig wirkenden Enzymen ist: der Pankreassaft enthält ein proteolytisches, ein diastatisches und ein fettspaltendes Enzym, ist demnach im Stande, auf alle hauptsächlichen organischen Substanzen der Nahrung einzuwirken. Man gewinnt denselben aus temporären oder permanenten Fisteln; unmittelbar nach der Operation liefert die Drüse (falls sie nicht, was häufig vorkommt, durch reflektorische Einwirkung der Schmerzempfindung die Absonderung ganz einstellt), einen dicklichen, schleimigen, klaren und farblosen Saft mit ca. 10% festen Bestandtheilen, der offenbar als normal anzusehen ist, da er die eigenthümlichen Wirkungen auf die Nahrungsstoffe in hohem Maasse besitzt. Meist stellt sich kürzere oder längere Zeit (einige Stunden) nach der Operation eine Entzündung der ganzen Drüse ein, und dann verliert das Secret seine dickliche Beschaffenheit, wird ganz dünnflüssig und tritt auch in viel grösserer Menge auf. Vermuthlich ist dieses Secret aus permanenter Fistel, trotz seiner verdauenden Wirksamkeit, nicht als normal zu betrachten, sondern das oben beschriebene aus temporärer Fistel gewonnene.

Das normale Secret (aus temporären Fisteln) (8) ist zähflüssig, nicht eigentlich fadenziehend, fast ganz klar, frei von morphologischen Bestandtheilen, reagirt stark alkalisch, schmeckt salzig. Etwas unter 0° abgekühlt, scheidet es eine durchsichtige Gallerte aus, die den grössten Theil des gerinnbaren Eiweisses enthält; auf 75° erhitzt, gerinnt es wie Hühnereiweiss zu einer compakten, weissen Masse und scheidet eine wenig opalescirende, stark alkalische Flüssigkeit aus, welche Albuminat enthält und durch Essigsäure gefällt wird. Lässt man den Saft in Wasser tropfen, so überzieht sich jeder Tropfen mit einer Haut; ähnlich verhält er sich gegen sehr verdünnte Salzsäure, doch ist die Ausscheidung in dieser löslich. Durch Alkohol wird es gefällt; der Niederschlag, mit Alkohol entwässert und getrocknet, zeigt sich noch in Wasser theilweise löslich. Ganz frisch enthält der Saft etwas Leucin, aber kein Tyrosin; hat derselbe längere Zeit gestanden, so enthält er in Folge von Selbstverdauung einen Körper (Proteïnchromogen), der sich mit Chlor- oder Bromwasser violett färbt. Bei noch längerem Stehen verschwindet er wieder, während eine andere Substanz auftritt, die durch salpetrige Salpetersäure gefärbt wird. Die physiologisch wichtigten Bestandtheile des Saftes sind die drei Enzyme desselben: das eiweissverdauende Trypsin, das stärkeverzuckernde Pankreatin, und das fettspaltende Steapsin (s. d. Art. »Fermente«).

Das Secret aus permanenten Fisteln gerinnt dagegen in der Kälte nicht, ist dünnflüssig, enthält gewöhnlich ca. 2% feste Bestandtheile (als Maximum wurden 6% gefunden), darunter die erwähnten drei Enzyme (das Trypsin scheint manchmal zu fehlen).

Die Bedeutung des Pankreassaftes für die Verdauung ergiebt sich hiernach von selbst. Doch sei hier noch zunächst darauf hingewiesen, dass das Trypsin in alkalischer Lösung Eiweissstoffe viel energischer verdaut als Pepsin in salzsaurer, denn es löst auch noch solche Substanzen, wie Antialbumat und Antialbumid (Hemiproteïn), Collagen etc., welche für Pepsin nicht oder nur äusserst schwer angreifbar sind, und ausserdem vermag es sogar das Hemipepton selbst noch weiter unter Bildung von Leucin, Tyrosin, Lysin und Lysatinin (9), Asparaginsäure (10) etc. zu zersetzen. Von besonderer Wichtigkeit ist ferner der Pankreassaft für die Resorption der Fette. Diese müssen zu dem Zwecke emul-

girt werden und das geschieht dadurch, dass von den ganz neutralen Fetten ein Theil durch das Steapsin unter Bildung freier Fettsäuren gespalten wird; während nun säurefreie Fette durch eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron nicht emulgirt werden, geschieht dies mit denen, welche auch nur sehr kleine Mengen freier Fettsäuren enthalten, augenblicklich, die Flüssigkeit wird sofort zu einer Milch. Galle und Pankreassaft unterstützen sich hierbei gegenseitig; bei Ausschluss der Galle sinkt die Resorption der Fette von 99 auf ca. 40—30 %, und ebenso wird sie durch Ausschluss des Pankreassaftes herabgesetzt. Nur wenn Galle und Pankreassaft zusammenwirken, wird die höchste Ausnutzung des Fettes erzielt.

Der dritte Verdauungssaft ist der Darmsaft, das Produkt der Thätigkeit kleiner, in der Darmschleimhaut überall eingebetteter Drüsen, welche als LIEBERKÜHN'sche Drüsen bezeichnet werden (die sogen. BRUNNER'schen Drüsen im Anfange des Dünndarms enthalten dagegen beim Menschen Pepsin). Man kann das Secret mittelst einer sogen. THIRY'schen Fistel erhalten. Um diese anzulegen, schneidet man den Dünndarm an zwei 30—50 Centim. von einander entfernten Stellen durch, vereinigt den oberen und unteren Darmstumpf mittelst einer Darmnaht, und näht die beiden offenen Enden des ausgeschnittenen Darmstückes (welches aber mit seinem Mesenterium vollständig in Zusammenhang bleiben muss), in die Ränder der Bauchwunde ein. Man hat dann nach erfolgter Heilung ein an beiden Enden offenes Stück Darmrohr, welches man leicht ausspülen kann; ebenso kann man darin die Absonderung des Saftes beobachten, sowie die Wirkung desselben auf eingebrachte Substanzen und zwar, was von Wichtigkeit ist, unter völligem Ausschlusse anderer Verdauungssäfte. Gelegentlich hat man übrigens Dünndarmfisteln auch am Menschen beobachtet. Der Darmsaft ist hellgelb, von stark alkalischer Reaction, er enthält viel Eiweiss und Mucin, oftmals viele weisse, schleimige Flocken. Der Gehalt desselben an kohlensaurem Natron ist so bedeutend [0·44—0·54 % beim Hund (11)], dass Zusatz von verdünnter Säure eine deutliche Gasentwicklung hervorruft. Ueber die verdauende Wirkung dieses Saftes ist viel gestritten worden; nach den neuesten Untersuchungen besitzt er oft überhaupt keine oder doch nur eine unbedeutende Stärke; auf Eiweiss und Fette ist er ohne Wirkung. Seine Aufgabe dürfte vielmehr die sein, die vorhandenen Säuren zu neutralisiren, den sich immer mehr verdickenden Darminhalt durch die Beimengung von Schleim schlüpfrig zu machen und auf diese Weise dessen Fortbewegung zu erleichtern, sowie den Darm selbst vor dem Angriffe seitens der in ihm lebenden Mikroben zu schützen.

Der Magenchymus wird durch den Hinzutritt und die Wirkung der beschriebenen Verdauungssäfte zum Dünndarmchymus, welcher viel dünnflüssiger als ersterer ist, eine meist gelbe Farbe (von den Gallenfarbstoffen und deren Derivaten) besitzt, und auf eine lange Strecke hin sauer reagirt. Er enthält besonders im Anfange neben den unverdaulichen auch noch viele unverdaute Reste der genommenen Nahrung, so namentlich Haare, Federn, Knochen etc. bei Fleischfressern, Cellulose und Stärke bei Pflanzenfressern; er hat noch keinen unangenehmen fäcalen Geruch. Seine Zusammensetzung wird durch die verdauende Wirkung der Enzyme und die Aufsaugung der entstandenen Produkte fortwährend geändert; die Fette gehen im emulgirten Zustande durch die Darmzotten in die Chylusgefässe über, welche in Folge dessen einen milchigen Inhalt besitzen. Die übrigen Verdauungsprodukte, Albumosen, Zucker werden hingegen unmittelbar von den Blutgefässen des Darmrohres aufgenommen. Dabei hat man

durch Versuche, in denen verschiedene Nahrungsstoffe in isolirte Darmschlingen eingeführt wurden, gefunden, dass zwar Albumosen und Pepton aufgesaugt werden, nicht aber coagulables Eiweiss. Die Resorption richtet sich übrigens nicht einfach nach der Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Substanzen, denn solche mit kleinerer (z. B. Rohrzucker) können viel schneller resorbirt werden als solche mit grösserer [Natriumsulfat (12)].

Aus dem Dünndarm gelangt der Speisebrei in den Dickdarm, woselbst nur noch Darmsaft und Schleim hinzutreten, und die Resorption beendet wird. In Folge dieser wird die Consistenz der Massen immer dicker und dicker, bis diese endlich im Rectum das darstellen, was wir als Faeces, Exkremente oder Koth bezeichnen.

Im Vorhergehenden sind nur die eigentlichen Verdauungsvorgänge kurz geschildert worden, da aber neben diesen regelmässig auch gewisse Gährungen und Fäulnissprocesse im Darme sich abspielen, so möge über diese noch einiges hinzugefügt werden. Nur im Darme des gesunden Brustkindes finden keine Fäulnissprocesse statt, daher besitzt der Koth desselben eine goldgelbe Farbe und ist nicht übelriechend. Solche Processe treten aber auf, sobald das Kind ausser oder anstatt der Muttermilch andere Nahrung erhält. Galle und Pankreassaft sind ausserordentlich fäulnissfähig, beide sind vorzügliche Nährböden für eine grosse Anzahl Mikroben (13), welche, bezw. deren Keime mit den Speisen in den Verdauungskanal gelangen und sich daselbst üppig entwickeln. Die einen derselben zersetzen Eiweissstoffe, andere Kohlehydrate; die Produkte dieser Zersetzungen sind theils flüssig, bezw. im flüssigen Darminhalte löslich, theils aber auch gasförmig, und auf diese Weise erklärt sich das Vorkommen sehr verschiedener Gase im Innern des Darmes. Kein wirkliches Verdauungsenzym bewirkt eine Gasentwicklung, diese ist einzig das Werk von Mikroben.

Die Produkte (14) dieser Mikrobenthätigkeit sind sehr mannigfaltig und z. Thl. höchst übelriechend, von ihrer Anwesenheit ist denn auch der widerwärtige Geruch des Kothes herzuleiten. Die wichtigsten dieser Produkte sind folgende: 1. aromatische Körper: Phenol, Paroxyphenylessigsäure, Indol, Skatol, Skatolcarbonsäure; 2. Fettkörper: Methan, Methylmercaptan, Alkohol, Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Leucin und Isoleucin; 3. anorganische: Wasserstoff, Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff. Manche der aufgeführten Substanzen sind übrigens nicht die Endprodukte der bacteriellen Thätigkeit, sondern können durch diese noch weiter verändert werden (z. B. Leucin); daher liegt die Möglichkeit vor, dass später auch noch andere Produkte werden gefunden werden. Auch ganz unlösliche Bestandtheile der Nahrung, wie Cellulose, können durch diese Mikroben zerstört werden. Da immer eine grosse Anzahl verschiedener solcher Gährungen neben einander verläuft, so ist es sehr schwer, die einzelnen Processe von einander zu trennen; als sicher nachgewiesen kann man etwa folgende betrachten: 1. alkoholische Hefegährung des Traubenzuckers unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure. 2. Buttersäuregährung der Milchsäure unter Bildung von Buttersäure und einem Gemenge gleicher Volumen Wasserstoff und Kohlensäure: $2C_3H_6O_3 = C_4H_8O_2 + 2CO_2 + 2H_2$; 3. Cellulosegährung, wobei Essigsäure, Methan und Kohlensäure entstehen. Man sieht leicht ein, dass der entstehende Wasserstoff auch Reductionswirkungen hervorrufen kann; vielleicht beruht auf solchen die eigenthümliche Veränderung, welche die Gallenfarbstoffe erfahren.

Die Produkte dieser Gährungen werden z. Thl. resorbirt und kommen auf diese Weise dem Organismus in geringem Maasse zu Gute; die aromatischen werden grossentheils in gepaarte Schwefelsäuren (Phenolätherschwefelsäure etc.) und Glycuronsäuren übergeführt und als solche durch die Nieren ausgeschieden; ein anderer Theil dagegen bleibt im Darme und wird mit dem Koth nach aussen entleert. Dies gilt auch für die Gase; Schwefelwasserstoff findet sich einerseits in den direkt abgehenden Darmgasen, andererseits kann er aber auch vom Blute aus dem Darm aufgenommen und durch die Lungen in die Exspirationsluft abgegeben werden. Ein Theil der Darmgase stammt übrigens nicht von den Gährungen her; mit dem Speichel wird immer Luft verschluckt, deren Sauerstoff schon im Magen zum grössten Theile absorbirt und durch ca. 2 Vol. Kohlensäure (aus dem Blute) ersetzt wird, während der Stickstoff unverändert bleibt. Im Dünndarme wiegen solche Processe vor, bei denen die Kohlehydrate angegriffen werden, im Dickdarme dagegen hat die Eiweissfäulniss das Uebergewicht.

Diese Processe haben, wie schon angedeutet, auch einen wesentlichen Einfluss auf die Beschaffenheit des Kothes, insofern sie dessen Geruch und Farbe bedingen. Normal sind die menschlichen Faeces festweich, von gelbbrauner Farbe; ihre Zusammensetzung schwankt natürlich je nach der Nahrung etc. in weiten Grenzen. Sie enthalten zunächst alle schlechthin unlöslichen und unverdaulichen Bestandtheile der Nahrung (Cellulose, Haare, Federn, Knochen, Fettzellgewebe etc.), sodann der Verdauung entgangene Theile (Stärkekörner, Primitivmuskelbündel etc.), ferner grosse Mengen Bacterien, Epithelien etc. Chemisch hat man Eiweisskörper, Fette, Kalk- und Magnesiaseifen, Cholesterine, flüchtige Fettsäuren, Milchsäure, Indol, Skatol, Gallenbestandtheile (Cholesterine, Choloidinsäure, Dyslysin etc.) und der Hauptsache nach unlösliche, anorganische Salze (KCl, $NaCl$, $NaKSO_4$, Erdphosphate, Tripelphosphat, Eisen, Kieselsäure) nachgewiesen. Unter pathologischen Bedingungen verändern sich die Faeces häufig sehr stark, werden in der Regel flüssig, entweder in Folge zu schneller Entleerung des noch nicht genügend eingedickten Darminhaltes, oder von Transsudation aus dem Blute in das Innere des Darmes; in letzterem Falle (z. B. bei Cholera) können sie in Folge ihres grossen Gehaltes an abgestossenen Darmepithelien das Aussehen von Reiswasser annehmen. Blut und Eiter finden sich ebenfalls in pathologischen Fällen, Leucin, Tyrosin, krystallisirte Fettsäuren; bei Ikterus zeigen sie in Folge des Gehaltes grosser Fettmengen ein thoniges Aussehen. Nach Darreichung gewisser Medikamente können sie noch eine besondere Farbe zeigen (grün nach Calomel, schwarz nach Eisenpräparaten). Wird nur soviel Nahrung gereicht, als vollkommen verdaut und resorbirt werden kann, so ist die Zusammensetzung der Faeces wesentlich von derjenigen der Nahrung verschieden und ihre Menge wesentlich von der Nahrung unabhängig; kann die Nahrung (z. B. Brod) nicht völlig verdaut werden, so nimmt ihre Menge zu und ihre Zusammensetzung nähert sich mehr der der Nahrung.

Bezüglich der Verdauung bei niederen Thieren sei hier nur bemerkt, dass bei vielen derselben (Mollusken, Krebse etc.) ebenfalls kräftig wirkende Enzyme die Hauptrolle spielen; ob aber diese mit denen der höheren Thiere ganz identisch sind, ist noch zweifelhaft. Bei gewissen Thieren (Coelenteraten etc.) hat man bisher solche Enzyme nicht nachweisen können, vielleicht findet bei diesen die Verdauung nur durch die direkte Einwirkung der lebenden Körperzellen statt.

E. Drechsel.

Verwandtschaft.*) (Vergl. d. Handwörterb., Art. »Affinität«.) Die moderne Verwandschaftslehre hat es in weiser Selbstbeschränkung zunächst aufgegeben, das Wesen der die chemischen Erscheinungen bedingenden Kräfte zu ergründen, und hat sich der rationelleren, weil lösbaren Aufgabe zugewendet, durch systematische Messungen die Gesetze zu erforschen, nach denen diese ihrer Natur nach unbestimmten Kräfte wirken.

Die dabei angewendeten Methoden lassen sich in zwei Kategorien eintheilen, die den bei der Messung mechanischer Kräfte anwendbaren Verfahren vollkommen analog sind: dynamische und statische Methoden.

Schlägt man den ersteren Weg ein, so ist der zeitliche Verlauf der in Frage stehenden Reaction zu verfolgen, um aus der Geschwindigkeit der Umsetzung Rückschlüsse auf die Intensität der wirkenden Kräfte zu ziehen. Diese Methode wurde zuerst von WILHELMY (1) (1850) auf die Geschwindigkeit der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren angewendet. Es repräsentirt diese Reaction in der That den denkbar einfachsten Fall, da die Menge der invertirenden Säure sich nicht ändert, und nur die Menge des zu invertirenden Zuckers stetig abnimmt. Man nennt derartige Reactionen, bei denen nur eine der aufeinander wirkenden Substanzen während des Umsatzes ihre Menge verändert, Vorgänge erster Ordnung.

Da es bereits durch die älteren Versuche von BERTHOLLET als ausgemacht gelten kann, dass die Wirkung zweier Substanzen aufeinander ausser von ihrer Affinität auch von den Mengen abhängt, in welchen sie an der Reaction Theil nehmen, und zwar beiden proportional ist, so ist das Gesetz für die Vorgänge erster Ordnung unschwer aufzustellen. Gesetzt, es wären bei Beginn der Reaction in der Volumeinheit A Grammäquivalente der umzuwandelnden Substanz vorhanden gewesen, und nach Ablauf von t Zeiteinheiten wären x Grammäquivalente der fraglichen Substanz verwandelt, so dass noch (A—x) Grammäquivalente von derselben vorhanden sind. Da die Geschwindigkeit der Menge der noch umsetzungsfähigen Substanz proportional ist, so ergiebt sich die einfache Beziehung:

$$\frac{dx}{dt} = C(A - x),$$

wo C eine der Affinität der beiden auf einander wirkenden Substanzen proportionale Grösse ist. Obige Gleichung lässt sich in die Form bringen:

$$\frac{dx}{A - x} = C dt,$$

woraus sich, da für $t = 0$ auch $x = 0$, ist, durch Integration ergiebt:

$$\log \cdot \mathrm{nat} \frac{A}{A - x} = Ct.$$

*) 1) POGG. Ann. 81, pag. 413—433. 1850; OSTWALD's Classiker No. 29. 2) Ann. chim. et phys. (5) 7, pag. 381. 1876. 3) Journ. prakt. Chem. (2) 29, pag. 385. 1884. 4) POGG. Ann. 94, pag. 598. 1855. 5) Philosophical transactions 1866, pag. 193. 6) Ibid. 1867, pag. 117. 7) Journ. prakt. Chem. (2) 28, pag. 449. 1883. 8) Etudes de dynamique chimique 1884, pag. 14. 9) Ibid., pag. 31. 10) Ber. deutsch. chem. Ges. 21, pag. 2777. 1888. 11) Compt. rend. 114, pag. 549. 1892. 12) Phil. Mag. (5) 6, pag. 371. 1878. 13) Ber. deutsch. chem. Ges. 14, pag. 1361. 1881. 14) Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 110. 1887. 15) Journ. prakt. Chem. 27, pag. 1. 1883. 16) Zeitschr. phys. Chem. 8, pag. 657. 1891. 17) Etudes de dynamique chimique 20. 18) Phil. Mag. (5) 6, pag. 378. 1878. 19) Zeitschr. phys. Chem. 3, pag. 450. 1889. 20) Journ. prakt. Chem. 28, pag. 482. 1883. 21) Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 676. 1888. 22) Ibid. 6, pag. 490. 1890. 23) Ibid. 4, pag. 89. 1889. 24) Ber. deutsch. chem.

Es muss demnach:

$$C = \frac{1}{t} \log \cdot \mathrm{nat} \cdot \frac{A}{A - x},$$

ein von der Zeit unabhängiges Maass der Affinität geben.

Dieses, wie bemerkt, zuerst von A. WILHELMY aufgestellte Gesetz hat sich in einer grossen Anzahl von Fällen bestätigt. WILHELMY selber erhielt bei der Inversion des Rohrzuckers durch verdünnte Salpetersäure, indem er die Menge des invertirten Zuckers aus dem Drehungswinkel der Lösung ermittelte:

t	Drehungswinkel	$\log \frac{A}{A - x}$	C
0	46·75	—	—
15	43·75	0·0204	0·001360
30	41·00	0·0399	0·001330
45	38·25	0·0605	0·001344
60	35·75	0·0799	0·001332
—	—	—	—
∞	— 18·70		

Nimmt man den Drehungswinkel als Maass für die Menge des umwandelbaren Zuckers an, so ist für A 46·75 — (— 18·70) = 65·45 zu setzen; das jedem Zeitmoment entsprechende x ergiebt sich durch Subtraction der zu der betreffenden Zeit beobachteten Drehung von 46·75. Wie die in der letzten Columne zusammengestellten Werthe von

$$C = \frac{1}{t} \log \mathrm{nat} \cdot \frac{A}{A - x}$$

erweisen, ist das letztere in der That eine von der Zeit unabhängige Constante. Spätere Versuche von FLEURY (2) und OSTWALD (3) über die Inversion des Rohrzuckers führten zu demselben Resultate.

In gewissem Grade können die Versuche von WITTWER (4) über die Umsetzung von Wasser und Chlor nach der Gleichung:



$$H_2O + Cl_2 = H_2Cl_2 + O$$

unter dem Einflusse des Lichtes als eine Bestätigung des in Frage stehenden Gesetzes betrachtet werden, insofern dieselben ergaben, dass bei gleicher Intensität

Ges. 9, pag. 1646. 1876; Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 558. 1887. 25) Ibid. 1, pag. 209. 1887. 26) WIED. Ann. 32, pag. 462. 1887. 27) Compt. rend. 66, pag. 795. 1868. 28) Ibid. 68, pag. 1345. 1868. 29) Ibid. 102, pag. 1313. 1886. 30) Ibid. 70, pag. 1105; 70, pag. 1201; 71, pag. 30. 1871. 31) Journ. prakt. Chem. 22, pag. 251. 1880. 32) Zeitschr. phys. Chem. 4, pag. 300. 1889. 33) Ibid. 11, pag. 3. 1893. 34) Ber. deutsch. chem. Ges. 26, pag. 1146. 1893. 35) Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 124. 1888. 36) Ibid 2, pag. 6. 1888. 37) Journ. prakt. Chem. 29, pag. 385. 1884. 38) Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 125. 1888. 39) Compt. rend. 112, pag. 614. 1891. 40) Journ. prakt. Chem. 32, pag. 32. 1885. 41) Ibid. 23, pag. 209. 1880. 42) Ibid. 34, pag. 353. 1886. 43) Zeitsch. phys. Chem. 1, pag. 110. 1887. 44) Ibid. 1, pag. 631. 1887. 45) Ibid. 2, pag. 36. 1888. 46) Ibid. 2, pag. 840. 1888. 47) Ibid. 2, pag. 170. 1888. 48) Ibid. 2, pag. 296. 1888. 49) Journ. prakt. Chem. 30, pag. 93. 1884. 50) Zeitschr. phys. Chem. 8, pag. 398. 1891. 51) Ibid. 10, pag. 96. 1892. 52) Ibid. 10, pag. 130. 1892. 53) Ibid. 11, pag. 49. 1893. 54) LIEBIG's Ann. 274, pag. 141. 1893. 55) Zeitschr. phys. Chem. 5, pag. 1. 1890. 56) Ibid. 3, pag. 170, 241, 369. 1889. 57) Ibid. 5, pag. 589. 58) Ibid. 6, pag. 289. 1890. 59) Ibid. 5, pag. 385. 1890. 60) Ibid. 8, pag. 433. 1891. 61) LIEBIG's Ann. 228, pag. 257. 1888. 62) Zeitschr. phys. Chem. 4, pag. 319. 1889. 63) LIEBIG's Ann. 260, pag. 269. 1890; 263, pag. 286. 1891; vergl. LELLMANN u. GÖRTZ, Ibid. 274, pag. 121. 1893.

der Beleuchtung die Menge des umgesetzten Chlors der Menge des überhaupt vorhandenen proportional ist, falls die Wassermenge so gross ist, dass die Aenderung derselben nicht in Betracht kommt. WITTWER fand:

Chlormenge		Verhältniss	
vor	nach	vor	nach
dem Versuche		dem Versuche	
3·16	2·27	1·00	1·00
2·37	1·71	0·75	0·75
1·58	1·15	0·50	0·51
3·01	2·19	1·00	1·00
2·26	1·62	0·75	0·74
1·51	1·12	0·50	0·51

Die von dem Gesetz verlangte Proportionalität trifft mit ziemlicher Schärfe zu.

ESSON und HARCOURT (5) wiesen nach, dass die Reduction von Kaliumpermanganat durch einen grossen Ueberschuss von Oxalsäure demselben Gesetze folgt. Sie reducirten eine Lösung von der Zusammensetzung



$$KMnO_4 + 7MnSO_4 + 54C_2H_2O_4$$

bei 16° C. und erhielten dabei folgende Resultate:

t	x	$\log \frac{A}{A-x}$	$C = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
0	0	—	—
2	5·2	0·0232	0·0116
5	12·1	0·0560	0·0112
11	25·1	0·1255	0·0114
17	36·0	0·1938	0·0115
31	56·0	0·3565	0·0115
44	68·4	0·5003	0·0114

etc.

Die Einheit von x ist so gewählt, dass $A = 100$ ist. Die Constanz der Werthe von C ist eine sehr befriedigende.

Dieselben Forscher (6) prüften das Gesetz an dem Umsatz von Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoff nach der Gleichung:



$$H_2O_2 + H_2J_2 = 2H_2O + J_2$$

unter der Bedingung, dass ein grosser Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure vorhanden war, so dass nur die Menge des Wasserstoffsuperoxyds als veränderlich betrachtet zu werden brauchte. Unter diesen Umständen fanden sie:

t	x	$\log \frac{A}{A-x}$	$C = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
4·57	1	0·0213	0·00466
9·37	2	0·0437	0·00466
19·87	4	0·0921	0·00464
31·68	6	0·1467	0·00463
45·23	8	0·2091	0·00462
61·12	12	0·2820	0·00461

etc.

Auch hier sind die Grössen C vollkommen constant.

In neuerer Zeit haben sich besonders OSTWALD und J. VAN T'HOFF mit der in Frage stehenden Gesetzmässigkeit beschäftigt.

Es ist bekannt, dass die Ester der organischen Säuren durch Wasser allmählich in Alkohol und Säure gespalten werden; das Methylacetat zerlegt sich z. B. nach der Gleichung



$$(CH_3)\,C_2H_3O_2 + H_2O = CH_3(OH) + C_2H_4O_2.$$

Unter dem Einflusse verdünnter Säuren verläuft diese Verseifung mit grösserer Geschwindigkeit, als unter dem Einflusse von reinem Wasser. Dabei bleibt die Menge der Säure vollkommen unverändert, und die Menge des zersetzten Esters lässt sich in jedem Augenblicke der Reaction aus der Acidität der Flüssigkeit ermitteln. Die Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Verseifung der Ester durch Ostwald lieferte eine vollkommene Bestätigung des Wilhelmy'schen Gesetzes. So fand Ostwald für die Verseifung des Methylacetates durch verdünnte Salzsäure:

t	x	$\log \frac{A}{A-x}$	$C = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
14	0·92	0·0292	0·00209
34	2·14	0·0716	0·00211
59	3·52	0·1249	0·00212
89	4·91	0·1858	0·00209
119	6·15	0·2487	0·00209
159	7·59	0·3354	0·00211

etc.

bei Anwendung einer zehnfach geringeren Menge von Salzsäure ergaben sich die folgenden Werthe:

t	x	$\log \frac{A'}{A-x}$	$C = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
300	2·00	0·0669	0·000223
600	3·70	0·1337	0·000221
900	5·13	0·1986	0·000221
1440	7·23	0·3161	0·000220

etc.,

bei Anwendung von normaler Monochloressigsäure endlich fand Ostwald:

t	x	$\log \frac{A}{A-x}$	$C = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
1571	4·22	0·1599	0·0001017
3206	7·39	0·3363	0·0001049
3300	7·48	0·3429	0·0001038
3424	7·73	0·3605	0·0001053

etc.

Die sich hier ergebende Constante C ist nebenbei bemerkt zwanzig Mal so klein, als die für normale Salzsäure gefundene.

Wir kommen auf ähnliche Beziehungen in der Folge ausführlicher zurück; hier mag nur noch bemerkt werden, dass für das A in der Wilhelmy'schen Formel die unter den jeweiligen Versuchsbedingungen überhaupt verseifbare Menge des Esters einzusetzen ist.

Kocht man die aus Fumarsäure durch Einwirkung von Brom herstellbare Bibrombernsteinsäure mit Wasser, so setzt sich dieselbe in Brommaleïnsäure und Bromwasserstoff um nach der Gleichung:



$$C_4H_4Br_2O_4 = C_4H_3BrO_4 + HBr.$$

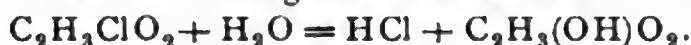
Nimmt man den Titer der ursprünglichen Lösung, so kann man die Menge der umgesetzten Dibrombernsteinsäure in jedem Moment bestimmen, da durch die

Umsetzung der Titer gemäss der obigen Gleichung im Verhältniss von 2:3 verändert wird. J. VAN T'HOFF (8) hat den zeitlichen Verlauf der obigen Reaction verfolgt und dabei folgende Resultate erhalten:

t	x	$\log \frac{A}{A-x}$	$\frac{1}{t} \log \frac{1}{A-x}$
0	0	—	—
2	0·32	0·0281	0·0141
4	0·58	0·0524	0·0131
8	1·04	0·0988	0·0124
16	2·03	0·2269	0·0142
34	3·36	0·4647	0·0137

etc.

Derselbe Forscher (9) untersuchte die Umsetzung der Monochloressigsäure in Glycolsäure durch die Einwirkung des Wassers nach der Gleichung:



$$C_2H_3ClO_2 + H_2O = HCl + C_2H_3(OH)O_2.$$

Da sich der Titer der Flüssigkeit in Folge des Umsatzes verdoppelt, so lässt sich auch diese Reaction ihrem zeitlichen Verlaufe nach leicht studiren; nur muss man, damit die Gleichung für die Vorgänge erster Ordnung gültig bleibt, stets dafür sorgen, dass ein grosser Ueberschuss von Wasser vorhanden ist, damit die Aenderungen in der Menge desselben vernachlässigt werden können. J. VAN T'HOFF fand unter Einhaltung dieser Bedingung die WILHELMY'sche Formel vollkommen bestätigt.

WILL und BREDIG (10) fanden dasselbe Gesetz wieder bei der katalytischen Umsetzung des Hyoscyamins in das isomere Atropin durch die Einwirkung von Alkalien. Da die Reaction in Folge der starken Aenderung des Drehvermögens leicht ihrem zeitlichen Verlaufe nach zu verfolgen ist, so schien diese Umsetzung ein willkommenes Versuchsobjekt für die Prüfung der in Frage stehenden Theorie abzugeben. Die Beobachtungen verliefen nun zwar im Allgemeinen der Theorie entsprechend, doch liess die Constanz der gefundenen Geschwindigkeiten zu wünschen übrig, da sich Nebenreactionen, besonders die Spaltung in Tropin und Tropasäure in lästiger Weise geltend machten.

Die Diazoverbindungen zerfallen bekanntlich beim Erwärmen mit Wasser in die entsprechenden Oxyverbindungen und Stickstoff. Für die Diazoparasulfanilsäure haben MÜLLER und HAUSSER (11) nachweisen können, dass dieser Zerfall dem WILHELMY'schen Gesetze gemäss verläuft. Für 64° C. erhielten sie:

t	x	$C = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$
10	42	0·0101
20	77	0·0104
30	104	0·0105
40	124	0·0103
50	139	0·0101.

Für x, d. h. für die Menge der umgesetzten Diazoverbindung, wurden die Cubikcentimeter entwickelten Stickstoffs eingesetzt.

Nicht selten zeigen sich bei Beginn einer Reaction Unregelmässigkeiten, welche das Ergebniss des Versuches verdunkeln. In solchen Fällen ist es gerathen, die Zeit statt vom Nullpunkt von einem beliebigen späteren Moment abzurechnen. Wir erhielten früher durch Integration der ursprünglichen Gleichung:

$$\log \frac{1}{A-x} = \text{const} + Ct.$$

Nehmen wir nun an, die umgesetzte Menge betrüge zur Zeit $t = t_1 : x_1$ Aequivalente, dagegen zur Zeit $t = t_2 : x_2$ Aequivalente, so erhalten wir:

$$\log\text{nat}\,\frac{A - x_2}{A - x_1} = C(t_1 - t_2),$$

also:

$$C = \frac{1}{t_1 - t_2}\log\text{nat}\cdot\frac{A - x_2}{A - x_1}.$$

Handelt es sich um die Wechselwirkung zweier Substanzen, die während des Umsatzes ihrer Menge nach veränderlich sind, so complicirt sich die Formel, da die Mengen der beiden Substanzen für die Reactionsgeschwindigkeit von Belang sind. Die Formel lautet dann:

$$\frac{dx}{dt} = C(A - x)(B - x),$$

wo A die in der Volumeinheit vorhandene Menge des ersten, B die des zweiten Körpers bezeichnet.

Für den Fall, dass die beiden aufeinander einwirkenden Substanzen in äquivalenten Mengen vorhanden sind, dass also $A = B$ ist, erhält unsere Gleichung die Form:

$$\frac{dx}{dt} = C(A - x)^2 \quad \text{oder} \quad \frac{dx}{(A - x)^2} = C\,dt,$$

woraus man durch Integration erhält:

$$\frac{1}{A - x} = \text{const} + Ct,$$

oder da für $t = 0$ auf $x = 0$ ist:

$$\frac{x}{A - x} = ACt.$$

Diese Gleichung ist zuerst von J. J. HOOD (12) geprüft worden und zwar für den Umsatz von Kaliumchlorat und Eisenoxydulsalzen in saurer Lösung nach der Gleichung:



$$KClO_3 + 6FeO = KCl + 3Fe_2O_3.$$

Seine Beobachtungen bestätigten die Theorie vollkommen:

t	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
20	1·30	0·149	0·00745
40	2·33	0·304	0·00760
63	3·20	0·470	0·00745
106	4·43	0·795	0·00750
170	5·57	1.258	0·00738

etc.

Später fand WARDER (13) bei der Verseifung von Aethylacetat mittelst Natronlauge das Gesetz gleichfalls bestätigt:

t	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
5	5·76	0·563	0·113
15	9·87	1·601	0·107
25	11·68	2·705	0·108
35	12·59	3·690	0·106

etc.

Zu ganz demselben Resultate gelangte ARRHENIUS (14) bei der Wiederholung dieser Versuche. ARRHENIUS erbrachte zugleich den Nachweis dafür, dass die

specifische Reactionsgeschwindigkeit unabhängig von der absoluten Menge der aufeinander wirkenden Stoffe ist, wenigstens für die allerdings geringen Concentrationen, die er bei seinen Versuchen verwendete. Er fand für die specifische Reactionsgeschwindigkeit bei Anwendung von:

0·05	normaler Natronlauge	. . . . .	6·76
0·025	„	„	6·52
0·0125	„	„	6·48
0·00625	„	„	6·58

Bekanntlich zersetzt sich das Acetamid bei der Einwirkung einer verdünnten Säure in Essigsäure und das Ammoniumsalz der entsprechenden Säure nach der Formel:



$$C_2H_3O - NH_2 + HR + H_2O = (NH_4)R + C_2H_4O_2.$$

Sorgt man für genügend grosse Verdünnung, sodass die Verminderung der Menge des Wassers vernachlässigt werden kann, so folgt, wie OSTWALD (15) nachgewiesen hat, die Reaction vollständig dem Gesetz für Vorgänge zweiter Ordnung. Er fand z. B. für die Zersetzung durch Trichloressigsäure:

t	x	$\frac{x}{A-x}$	AC
15	3·13	0·132	0·0088
30	5·52	0·260	0·0087
45	7·61	0·397	0·0088
60	9·23	0·525	0·0088
90	12·01	0·811	0·0090

etc.

Dasselbe Gesetz fanden WILDERMANN und AISINMANN (16) bei der Abspaltung von Bromwasserstoff aus Aethylenbromid mit grosser Annäherung bestätigt. So ergab sich für die Einwirkung von alkoholischer Kalilauge bei 80°:

t	A — x	x	C
0	6·2025	0	—
24·54	5·2395	0·9630	0·00121
40·2	4·7770	1·4255	0·00120
49·96	4·5216	1·6809	0·00120
56·75	4·3513	1·8512	0·00121
65·75	4·1675	2·0350	0·00120

Nicht unerwähnt möge schliesslich eine Versuchsreihe von SCHWAB (17) bleiben, der bei dem Umsatz von monochloressigsaurem Natron in glycolsaures Natron durch Einwirkung von Natriumhydroxyd das fragliche Gesetz mit ziemlicher Annäherung bestätigt fand:

t	x	$\frac{x}{A-x}$	CA
89	4·90	0·4900	0·00551
119	5·95	0·6648	0·00559
149	6·90	0·8625	0·00579
179	7·60	1·041	0·00582
∞	14·90	—	—

Sind die beiden aufeinander einwirkenden Substanzen nicht in äquivalenten Mengen vorhanden, so muss die allgemeine Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = C(A - x)(B - x)$$

Platz greifen. Die Integration dieser Gleichung ergiebt für den Fall, dass für $t = 0$ auf $x = 0$ ist:

$$\log \text{nat} \left(\frac{B}{A} \frac{A - x}{B - x}\right) = (A - B)Ct.$$

Dieses Gesetz ist gleichfalls von HOOD (18) mit der Erfahrung verglichen worden, und zwar durch den Umsatz von Kaliumchlorat und Eisenoxydul, wobei er aber eine doppelt so grosse Menge des Kaliumchlorates anwendete, als der Formel nach nöthig war. Wir haben demgemäss in unserer Gleichung $A = 2B$ zu setzen, wodurch dieselbe die Form erhält:

$$\log \text{nat} \left(\frac{B - \frac{x}{2}}{B - x}\right) = BCt.$$

B hatte den Werth 9·45. Die Versuchsergebnisse von HOOD verificirten die Formel mit ziemlicher Annäherung:

t	B — x	$\log \frac{B - \frac{x}{2}}{B - x}$	BC
30·5	7·30	0·0599	0·001965
55	5·98	0·1115	0·002027
89	4·74	0·1755	0·001970
143·2	3·30	0·2863	0·002000

etc.

Auch bei anderen Mengenverhältnissen der aufeinander einwirkenden Substanzen wurde die Formel als vollkommen zutreffend befunden.

HECHT und CONRAD (19) haben dieselbe Gesetzmässigkeit in einer grossen Anzahl von Fällen bestätigt gefunden. Sie untersuchten beispielsweise die Geschwindigkeit der Aetherbildung bei der Einwirkung eines Alkyljodides auf ein in Alkohol gelöstes Alkoholat und fanden unserer Formel gemäss, dass

$$c = \frac{1}{t_2 - t_1} \frac{1}{(n-1)A} \left(\log \frac{nA - x_2}{A - x_2} - \log \frac{nA - x_1}{A - x_1}\right)$$

eine constante Grösse ist, wenn $B = nA$ ist. So ergab sich z. B. für die Einwirkung von Natriumäthylat auf n-fach normales Aethyljodid:

$n = 2$ $\quad c = 0·001676$
$n = 1$ $\quad c = 0·001673$
$n = \frac{1}{2}$ $\quad c = 0·001661$

Die den Messungen zugänglichen Reactionen stellen Grenzfälle dar, insofern es kaum eine Reaction giebt, die so glatt und eindeutig verläuft, wie es bei der Ableitung der obigen Formeln vorausgesetzt wurde. Nur wenn die eine Reaction so stark überwiegt, dass die gleichzeitig verlaufenden Nebenreactionen unberücksichtigt bleiben können, treffen die einfachen, bisher besprochenen Gesetzmässigkeiten zu.

In manchen Fällen kann man allerdings mit Hilfe des Coexistenzprincipes die Nebenreactionen berücksichtigen und auf diese Weise auch complicirtere Vorgänge der Messung zugänglich machen. Kraft des genannten Princips bethätigt jede einzelne Kraft die ihr eigenthümliche Wirkung unabhängig von den gleichzeitig zur Wirkung kommenden Kräften, so dass die Endwirkung gleich der algebraischen Summe der Einzelwirkungen ist.

Wir haben bei einer früheren Gelegenheit die Verseifung des Methylacetates durch eine verdünnte Säure einfach als einen Vorgang erster Ordnung beobachtet

indem wir die katalytische Wirkung der durch die Verseifung frei werdenden Essigsäure vernachlässigten. Diese Vernachlässigung ist vollkommen zulässig, so lange es sich um starke Säuren handelt, deren Reactionsgeschwindigkeit die der Essigsäure bei weitem überwiegt. Wollte man aber z. B. die katalytische Einwirkung der Essigsäure messen, so müsste natürlich die Menge der frei werdenden Essigsäure berücksichtigt werden. Unsere Gleichung würde dann die Form annehmen:

$$\frac{dx}{dt} = C(A + x)(B - x),$$

woraus wir durch Integration erhalten:

$$\log\text{nat}\left(\frac{B}{A} \cdot \frac{A + x}{B - x}\right) = C(A + B)t.$$

Bei der Untersuchung einer anderen schwachen Säure würde sich die Gleichung dadurch compliciren, dass die beiden Reactionen mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen. Nehmen wir an, die Menge der von der Essigsäure verschiedenen Säure wäre A, so würde die durch dieselbe eingeleitete Katalyse nach der Gleichung:

$$\frac{dx_1}{dt} = C_1 A(B - x)$$

verlaufen, während die durch die freiwerdende Essigsäure verursachte Zersetzung der Gleichung

$$\frac{dx_2}{dt} = C_2 x(B - x)$$

gehorchen müsste. Für die resultirende Geschwindigkeit ergiebt sich demgemäss die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} = (C_1 A + C_2 x)(B - x),$$

deren Integral lautet

$$\log\text{nat}\left(\frac{B}{B - x} \cdot \frac{C_1 A + C_2 x}{C_1 A}\right) = (BC_2 + C_1 A)t.$$

Diese Formel ist durch OSTWALD (20) bei der Untersuchung der katalytischen Zersetzung des Methylacetates durch Ameisensäure verificirt worden:

t	x	$\log\left(\frac{B}{B - x} \frac{C_1 A + C_2 x}{C_1 A}\right)$	$C_1 A + C^2 B$
1440	133	0·0558	0·0000388
2880	261	0·1135	0·0000394
5760	483	0·2297	0·0000399

etc.

Es sind nun allerdings auch Reactionen zur Untersuchung gekommen, die den bisher besprochenen Gesetzen nicht gehorchen. So fanden GIERSBACH und KESSLER (21) bei der Untersuchung der Nitrirung des Benzols, dass eine Vergrösserung der Säuremenge die Nitrirung beschleunigt, dass jedoch eine Vergrösserung der Benzolmenge im entgegengesetzten Sinne wirkt, offenbar in Folge der Verdünnung der Säure durch das im Ueberschuss hinzugefügte Benzol.

FULDA (22) hat in ähnlicher Weise auf Veranlassung von LOTHAR MEYER die Sulfurirung des Chinolins und des Phenols untersucht. Die Versuche waren mit Schwierigkeiten verbunden, da die Reaction in der Regel schon beim Mischen der Substanzen begann, so dass der Nullpunkt nicht genau zu fixiren war. Auch hier ergab sich, dass eine Vermehrung der Säure die Reaction beschleunigt, dass aber eine Vergrösserung der Chinolinmenge hemmend wirkt. Bei dem Versuch, den Vorgang als einen Process erster Ordnung zu betrachten, den Umsatz also

einfach der Menge der noch umsetzungsfähigen Säure proportional zu setzen, wonach

$$C = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A - x}$$

eine Constante sein müsste, ergab sich:

t	C
1	0·01368
2	0·01390
3	0·01413
4	0·01363
5	0·01330
6	0·01314.

Der Verlauf der Reaction entspricht also diesem einfachen Gesetz nicht vollkommen genau. Offenbar wirken die entstandenen Sulfonsäuren sowie das sich bildende Wasser hemmend auf die Reaction.

Die Integration der Differentialgleichung für die Vorgänge dritter Ordnung

$$\frac{dx}{dt} = \varphi (A - x)(B - x)(C - x)$$

bietet nicht die geringsten Schwierigkeiten. Für den Fall

$$A = B = C$$

erhalten wir:

$$\frac{dx}{dt} = C(A - x)^3,$$

woraus bei der Integration zwischen den Grenzen

$$t = 0, \qquad x = 0$$
$$t = t, \qquad x = x$$

hervorgeht:

$$\frac{x(2A - x)}{(A - x)^2} = 2A^2 \varphi t.$$

Für den Fall, dass

$$C = B, \qquad B \gtrless A$$

und für $t = 0$ auch $x = 0$ ist, so ergiebt die Integration:

$$\frac{x(A - B)}{B(B - x)} + \log \cdot \text{nat} \frac{A(B - x)}{B(A - x)} = (A - B)^2 \varphi t.$$

Für den allgemeinsten Fall schliesslich, dass die Mengen der drei aufeinander einwirkenden Substanzen von einander verschieden sind, ergiebt sich das Integral:

$$\log \left(\frac{A}{A - x}\right)^{(B - C)} - \log \left(\frac{B}{B - x}\right)^{(A - C)} - \log \left(\frac{C}{C - x}\right)^{(A - B)}$$
$$= (A - B)(A - C)(B - C) \varphi t.$$

Diese von FUHRMANN (23) abgeleiteten Integrale haben vor der Hand ein ausschliesslich mathematisches Interesse, da Vorgänge dritter Ordnung bisher noch nicht untersucht worden sind.

Unsere gesammten bisherigen Betrachtungen bezogen sich auf homogene Systeme, auf Flüssigkeiten und Lösungen. Dieselben Gesetze müssten auch auf feste Körper anwendbar sein, nur muss, worauf schon WENZEL hingewiesen hat, die Oberfläche der festen Substanzen in Rechnung gezogen werden. Die Differentialgleichung müsste dann also, wenn wir mit w die Oberfläche bezeichnen, lauten:

$$\frac{dx}{dt} = Cw(A - x),$$

also:

$$\log \text{nat} \left(\frac{A}{A - x}\right) = Cwt.$$

Boguski (24) und nach ihm Spring (25) haben versucht, diese Vorgänge experimentell zu untersuchen, indem sie Säuren auf Marmor einwirken liessen und die Menge der entwickelten Kohlensäure als Maass der Reaction benutzten. Das Princip, dass die Wirkung der Masse proportional sei, kam auch hier zum Ausdruck, insofern sie für Salzsäure, Ueberchlorsäure, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und Salpetersäure fanden, dass gleich concentrirte Säuren, d. h. Säuren, die in gleichen Volumen eine gleiche Anzahl von Moleculargewichten der betreffenden Säuren enthielten, während gleicher Zeiträume gleiche Mengen von Kohlensäure entwickeln. Die Versuche leiden an einer experimentellen Schwierigkeit, dass die Reactionsprodukte — gasförmige Kohlensäure sowie die concentrirte Lösung des jeweilig entstehenden Calciumsalzes — sich an der Oberfläche des Marmors ansammeln, und den weiteren Verlauf der Reaction verlangsamen. Allgemeine Resultate haben sich aus diesen Versuchen bislang nicht ableiten lassen.

Es giebt nun eine ganze Reihe von chemischen Vorgängen, welche reversibel sind, bei denen also neben dem Umsatz, welcher die Entstehung bestimmter Verbindungen herbeiführt, der entgegengesetzte Vorgang, durch welchen die zuletzt gebildeten Verbindungen wieder in die ursprünglichen Körper übergehen, gleichzeitig verläuft, so dass sich schliesslich ein Gleichgewicht zwischen den beiden entgegengesetzten Vorgängen herstellt.

Es sei die Geschwindigkeit des ersten Vorganges gegeben durch die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = C(A - x),$$

die des entgegengesetzten durch die Beziehung:

$$\frac{dx'}{dt} = C'(A' - x') = C'(A' + x),$$

denn es muss offenbar

$$x' = - x$$

sein, da die in der zweiten Reaction entstehenden Körper nur unter gleichzeitigem Zerfall der äquivalenten Mengen der aus der ersten Reaction hervorgegangenen Substanzen sich bilden können. Soll Gleichgewicht eintreten, so muss

$$\frac{dx}{dt} - \frac{dx'}{dt} = 0,$$

also:

$$C(A - x) = C'(A' + x) \quad \text{oder} \quad \frac{C}{C'} = \frac{A' + x}{A - x}$$

sein. Es geht aus dieser Gleichung hervor, dass man aus bekannten Geschwindigkeitscomponenten das Theilungsgleichgewicht bestimmen kann, dass aber umgekehrt die Bestimmung des Theilungsgleichgewichtes nur das Verhältniss, jedoch nie die absoluten Werthe der betreffenden Geschwindigkeiten zu ermitteln gestattet.

Planck (26) hat mit Hilfe des Satzes von der Vergrösserung der Entropie eine ganz allgemein gültige Bedingung für das Gleichgewicht in homogenen und nicht homogenen Systemen aufgestellt, die für die Discussion grosse Vortheile bietet. Die Anzahl der von den einzelnen, das System bildenden Substanzen vorhandenen Molekeln sei

$$n, \; n_1, \; n_2 \; \ldots \; n_n.$$

Dann sind die Concentrationen der einzelnen Bestandtheile gegeben durch die Ausdrücke:

$$C = \frac{n}{n + n_1 + n_2 + \ldots}, \qquad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + n_2 + \ldots} \text{ etc.}$$

Aendert sich nun die Anzahl der einzelnen Molekeln durch einen chemischen Process um die Grössen:

$$dn, \quad dn_1, \quad dn_2 \quad \text{etc.}$$

und ist

$$dn : dn_1 : dn_2 : \ldots = \nu : \nu_1 : \nu_2 : \ldots,$$

so lautet die allgemeine Bedingung für das Gleichgewicht:

$$C^{\nu} C^{\nu_1} C^{\nu_2} C^{\nu_3} \ldots = k,$$

wo k nur von dem Druck und der Temperatur abhängt, und zwar eine endliche Function des Druckes und der Temperatur ist.

Nehmen wir zunächst an, das System bestände aus einem festen Körper und einer Flüssigkeit, so wird, da der feste Körper ein System für sich bildet, seine Concentration = 1 sein, d. h. das Gleichgewicht stellt sich unabhängig von der vorhandenen Menge des festen Körpers her. Dieser Fall tritt z. B. bei den gesättigten Lösungen ein, die von dem löslichen Körper eine nur von der Flüssigkeitsmenge, der Temperatur und dem Druck abhängige, von der Menge des festen Körpers dagegen ganz unabhängige Menge enthalten.

Dasselbe gilt, wenn ein Gas sich mit einem festen Körper ins Gleichgewicht setzt, auch dann kann bei gegebenen Temperatur- und Druckverhältnissen nur eine bestimmte, von der Menge des festen Körpers unabhängige Quantität des Gases vorhanden sein.

Bei der Darstellung des Cyangases durch Erhitzen von Cyanquecksilber entsteht bekanntlich ein fester Körper, das sogen. Paracyan, welches bei hoher Temperatur in Cyan übergeht. TROOST und HAUTEFEUILLE (27) haben nachgewiesen, dass dieser Uebergang im Vacuum immer nur bis zu einer gewissen Grenze vorschreitet, bis nämlich das Cyangas eine von der Temperatur abhängige, von der Menge des vorhandenen Paracyans ganz unabhängige Spannung erreicht hat. Diese Spannung beträgt nach ihren Messungen:

Temperatur	Spannung
502	5·4 Cm.
506	5·6 „
559	12·3 „
575	12·9 „
601	31·8 „
629	86·8 „
640	131·0 „

Dieselben Verhältnisse walten nach TROOST und HAUTEFEUILLE (28) bei dem Umsatz der Cyanursäure in Cyansäure ob.

Wirken vier Substanzen aufeinander ein, so muss bei constanter Temperatur und constantem Druck

$$C^{\nu} C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} C_3^{\nu_3} = \text{const.}$$

sein. Auch diese Formel vereinfacht sich wieder wesentlich, wenn sich ein oder zwei der in Betracht kommenden Körper unlöslich abscheiden, mithin eine constante Concentration haben. In diesem Falle hängt das Gleichgewicht nur von der Menge der gelösten oder gasförmigen Substanzen ab, ist dagegen von der Menge der festen Körper ganz unabhängig.

Sind z. B. drei Körper fest, nur einer gelöst oder gasförmig, so gilt ein ähnliches Gesetz wie bei dem Umsatz des Paracyans und der Cyanursäure: die Zersetzung schreitet bis zur Herstellung einer von der Menge des festen Körpers unabhängigen Tension vor.

Dieser Fall ist angenähert realisirt bei der von ISAMBERT (29) untersuchten Zersetzung von Chlorammonium durch Bleioxyd zu Ammoniak, Wasser und Bleichlorid. ISAMBERT beobachtete dabei eine von der Temperatur abhängige Spannung, die aber von der Menge der angewendeten festen Substanzen ganz unabhängig war. Diese Spannungen betrugen:

Temperatur	Spannung
17·5°	19·6 Cm.
27·0°	22·0 „
59·9°	36·3 „
92·9°	48·9 „

Sind zwei Körper fest, so müssen die Concentrationen der beiden gasförmigen oder gelösten Substanzen die Bedingung

$$C^{\nu}C_1^{\nu_1} = \text{const.}$$

erfüllen, so lange Druck und Temperatur constant sind.

Zersetzt man z. B. Wasserdampf durch metallisches Eisen, so wird sich ein Gleichgewicht herstellen zwischen den beiden entgegengesetzten Reactionen: Zerlegung des Wasserdampfes und Zurückbildung des metallischen Eisens durch Einwirkung des Wasserstoffes auf das entstandene Eisenoxyduloxyd. Bezeichnet also C die Concentration des Wasserdampfes, C_1 die des Wasserstoffes, so muss, wenn

$$\nu = -1 \text{ ist,} \quad \nu_1 = +1$$

sein, da für jede zersetzte Wassermolekel eine Molekel Wasserstoff auftritt. Demgemäss ist die Bedingung für das Gleichgewicht:

$$\frac{C_1}{C} = \text{const,}$$

d. h. die Concentrationen, also auch die Partialspannungen der beiden gasförmigen Körper müssen in einem constanten Verhältniss zu einander stehen, unabhängig von den Mengen der beiden festen Substanzen. Versuche von DEVILLE (30) haben diese Folgerung der Theorie bestätigt. Bezeichnet p_1 die Tension des Wasserstoffes, p_2 die des Wasserdampfes, so betrug nach seinen Messungen:

Temperatur	p_1	p_2	$\frac{p_1}{p_2}$	p_1	p_1	$\frac{p_1}{p_2}$
200	0·46	9·69	0·048	0·97	19·53	0·050
360	0·46	4·04	0·114	0·95	7·63	0·124
440	0·46	2·58	0·178	1·01	5·79	0·174

etc.

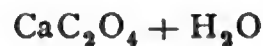
Sind neben den zwei festen Substanzen zwei lösliche Körper vorhanden, so gilt dasselbe Gesetz: Die Concentrationen der beiden gelösten Substanzen müssen in einem constanten Verhältniss zu einander stehen, das von der Menge der unlöslichen Substanzen ganz unabhängig ist. Diese Folgerung der Theorie ist durch Versuche von GULDBERG und WAAGE über die Umsetzung von Bariumsulfat durch Kaliumcarbonat bestätigt worden (vergl. den Art. Affinität).

Ist nur ein Körper fest, während die übrigen drei in Lösung bleiben, so muss:

$$C^{\nu}C_1^{\nu_1}C_2^{\nu_2} = \text{const.}$$

sein. Dieser Fall tritt bei der Fällung der verdünnten Schwefelsäure durch eine Lösung von Bariumchlorid ein, ebenso bei der Umsetzung des Calciumoxalates durch Salzsäure in Calciumchlorid und gelöste Oxalsäure. Bei dieser von OSTWALD (31) genauer untersuchten Umsetzung liess sich der Einfluss des physikalischen Zustandes der festen Verbindung in auffallender Weise darthun.

Bringt man das bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte Calciumoxalat von der Formel:



$$CaC_2O_4 + H_2O$$

mit halb normaler Salzsäure zusammen, so erhält man ein stabiles Gleichgewicht, wenn sich 7·23% der der Salzsäure äquivalenten Menge des Calciumoxalates aufgelöst haben. Die Beschaffenheit dieses Gleichgewichtes ändert sich nicht bei noch so langem Stehen der Flüssigkeit, und auf welche Weise immer man das Calciumoxalat dargestellt hat, wenn es nur die obige Zusammensetzung hat. Bringt man dagegen das durch Erhitzen auf 200° entwässerte Calciumoxalat mit halb normaler Salzsäure zusammen, so gehen über 9% der äquivalenten Menge in Lösung. Allmählich scheidet sich jedoch Calciumoxalat aus und nach etwa 24 Stunden stellt sich ein neues Gleichgewicht her, bei dem sich wieder 7·2% der äquivalenten Menge in Lösung befinden. Das Calciumoxalat ist eben unter dem Einfluss des Wassers in sein Hydrat übergegangen, wie sich auch durch die Analyse des Niederschlages erweisen liess.

Der allgemeinste Gleichgewichtsfall ist der, wenn alle vier Substanzen in Lösung bleiben. Dann muss:

$$C^{\nu} C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} C_3^{\nu_3} = \text{const.}$$

sein. In wie weit diese Folgerung der Theorie durch die Versuche von BERTHELOT und PÉAN DE ST. GILLES über die Esterbildung, sowie durch die thermochemischen und volumchemischen Untersuchungen von THOMSEN bezw. OSTWALD bestätigt worden ist, wurde schon früher (vergl. Affinität) auseinandergesetzt.

Obgleich, wie wir schon früher bemerkten, die Beobachtungen über das Gleichgewicht immer nur relative, aber nie absolute Werthe für die bei den betreffenden Reactionen in Betracht kommenden Affinitätsgrössen liefern, so haben dieselben doch einen gewissen Vorzug, da sie von der Zeit und bis zu einem gewissen Grade auch von der Temperatur unabhängig sind. Aus diesem Grunde haben in neuerer Zeit HECHT, CONRAD und BRÜCKNER (52) bei ihren ausgedehnten Untersuchungen über Affinitätsgrössen die Versuche selbst bei einseitig verlaufenden Reactionen so eingerichtet, dass nur die Verhältnisse der Affinitätsgrössen zur Messung kamen.

Es sollen zwei Substanzen, deren aktive Massen A und α sind, auf eine dritte Substanz mit der aktiven Masse B einwirken. Die während einer unbestimmten Zeit umgesetzten Mengen seien x und ξ, so gelten die beiden Gleichungen:

$$\frac{dx}{dt} = C(A - x)(B - x - \xi)$$

$$\frac{d\xi}{dt} = C'(\alpha - \xi)(B - x - \xi)$$

Durch Division erhält man die von der Zeit unabhängige Gleichung:

$$\frac{dx}{d\xi} = \frac{C}{C'} \frac{A - x}{\alpha - \xi},$$

welche nach Trennung der Variabelen und Ausführung der Integration von 0 bis x beziehungsweise ξ liefert:

$$\frac{C}{C'} = \frac{\log \frac{A}{A - x}}{\log \frac{\alpha}{\alpha - \xi}} = \varphi$$

oder

$$1 - \frac{x}{A} = \left(1 - \frac{\xi}{\alpha}\right)^{\varphi}.$$

Durch den Versuch ist φ und der gesammte Umsatz, also

$$x + \xi = y$$

zu bestimmen. Wir erhalten durch Auflösung der obigen Gleichung mit Hilfe des binomischen Satzes in erster Annäherung:

$$1 - \frac{x}{A} = 1 - \varphi \frac{\xi}{\alpha}$$

oder

$$\frac{x}{A} = \varphi \frac{\xi}{\alpha}$$

oder endlich, wenn man den Versuch so einrichtet, dass $A = \alpha$ ist:

$$x = \varphi \xi.$$

Diese Gleichung liefert in Verbindung mit

$$x + \xi = y$$

die beiden Beziehungen:

$$x = \frac{\varphi}{1 + \varphi} y, \qquad \xi = \frac{1}{1 + \varphi} y.$$

Demnach ist, wenn man auch $B = A$ macht:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\varphi}{1 + \varphi} \frac{dy}{dt} = C\left(A - \frac{\varphi}{1 + \varphi} y\right)(A - y),$$

woraus man durch Integration erhält:

$$AC = \frac{\varphi}{t}\left(\log \frac{\frac{A}{\varphi} + A - y}{A - y} - \log \frac{\frac{A}{\varphi} + A}{A}\right).$$

Man kann also bei dieser Art, die Versuche zu berechnen, auch die absoluten Werthe der Reactionsgeschwindigkeiten aus denselben herleiten. So fanden die oben genannten Forscher z. B. bei der gleichzeitigen Einwirkung von Propyljodid und Aethyljodid auf Natriumäthylat:

$$\varphi = 0{\cdot}3537$$

bei 30° C. Daraus berechnet sich mit Hilfe der obigen Formel die Reactionsconstante für

Propyljodid = 0·001742
Aethyljodid = 0·004926

während die direkte Messung für die beiden Constanten den Werth

0·001797 bez. 0·005142

ergeben hatte. Die Uebereinstimmung der Werthe wäre natürlich eine bessere, wenn man bei der obigen Entwicklung der Potenz nach dem binomischen Satz nicht mit den linearen Gliedern abgebrochen hätte.

Kennt man durch die Bestimmung des Gleichgewichts den relativen Werth der beiden Affinitätscoëfficienten, die den zwei entgegengesetzten Reactionen entsprechen, so bietet die Bestimmung der Geschwindigkeit des Umsatzes keine Schwierigkeit.

So haben NERNST und HOHMANN (33) nachgewiesen, dass die reversible Reaction bei der Bildung von Amylestern durch Einwirkung von Säuren auf Amylen dem Massenwirkungsgesetz vollkommen genügt. Lässt man demnach auf a Molekeln Amylen eine Molekel einer beliebigen Säure einwirken, und bezeichnet x die umgesetzte Menge, V das Volum der Mischung, so muss:

$$\frac{(a - x)(1 - x)}{xV} = \text{const.}$$

sein, wo die Constante den relativen Werth $\left(\frac{k'}{k}\right)$ der beiden Geschwindigkeits-

coëfficienten ergiebt. Die Geschwindigkeit des Gesammtumsatzes muss demnach gegeben sein durch die Gleichung:

$$\frac{1}{V}\frac{dx}{dt} = \frac{k(a-x)(b-x)}{V^2} - \frac{k'x}{V},$$

die man leicht auf die Form bringen kann:

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x) - \frac{k'}{k}x} = \frac{k}{V}dt$$

und die, wie unmittelbar einleuchtet, für den Fall des Gleichgewichtes $\left(\frac{dx}{dt} = 0\right)$ auf die obige Beziehung führt. Bezeichnen wir die beiden Wurzeln der quadratischen Gleichung:

$$(a-x)(b-x) - \frac{k'}{k}x = 0$$

mit ξ_1 bezw. ξ_2, so erhält man unter der Voraussetzung, dass für $t = 0$ auf $x = 0$ ist:

$$\text{const} = \frac{1}{t}\log\frac{x-\xi_1}{x-\xi_2}\frac{\xi_2}{\xi_1}.$$

Diese Gleichung stellt nun allerdings in dem von NERNST und HOHMANN untersuchten Falle die Beobachtungen in nur unbefriedigender Weise dar, da die Reaction durch die katalytische Einwirkung der Säure auf den entstehenden Ester complicirt wird, ist aber in neuester Zeit an einer besonders interessanten Umsetzung von VICTOR MEYER und BODENSTEIN (34) verificirt worden.

Die Versuche der genannten Forscher ergaben, dass sich bei der Zersetzung der Jodwasserstoffsäure durch die Wärme ein Gleichgewicht zwischen den beiden entgegengesetzten Reactionen



$$H_2J_2 = H_2 + J_2$$

herstellt, und zwar beträgt der relative Werth der zersetzten Säuremenge:

im Schwefeldampf (448°)	= 0·2150
im Retendampf (394°)	= 0·1957
im Quecksilberdampf (350°)	= 0·1739

Aus der PLANCK'schen Formel

$$C^{\nu}C_1^{\nu_1}C_2^{\nu_2} = \text{const}$$

ergiebt sich, da

$$\nu = -2, \quad \nu_1 = \nu_2 = +1 \quad \text{und} \quad C_1 = C_2$$

ist:

$$\frac{C_1^2}{C^2} = \text{const}$$

oder wenn wir die zersetzte Menge der Säure mit x bezeichnen:

$$\frac{\frac{x^2}{4}}{(1-x)^2} = \text{const},$$

da aus jeder Molekel Jodwasserstoff je eine halbe Molekel Wasserstoff und Jod entsteht. Bezeichnen wir also die Geschwindigkeit der Zersetzung der Jodwasserstoffsäure mit k, die der Rückbildung derselben aus ihren Componenten mit k', so erhalten wir

$$\frac{dx}{dt} = k(1-x)^2 - k'\frac{x^2}{4},$$

woraus sich, wenn wir

$$\frac{k'}{k} = \nu$$

setzen, ergiebt:

$$k = \frac{1}{t\sqrt{v}} \log \cdot \mathrm{nat} \cdot \left[\frac{x - \frac{1}{1-\sqrt{\frac{v}{4}}}}{x - \frac{1}{1+\sqrt{\frac{v}{4}}}} \; \frac{1-\sqrt{\frac{v}{4}}}{1+\sqrt{\frac{v}{4}}}\right]$$

So fanden die genannten Chemiker bei einem Versuch über die Geschwindigkeit der Zersetzung in dem Dampf des siedenden Schwefels:

t	x	k
10	0·0450	0·00476
20	0·0906	0·00522
30	0·1303	0·00562
40	0·1568	0·00572
50	0·1730	0·00551

und bei einem weiteren Versuch im Dampf des siedenden Quecksilbers:

t	x	k
720	0·0522	0·0000784
1440	0·0890	0·0000735
2160	0·1181	0·0000734
2880	0·1400	0·0000756
3600	0·1550	0·0000791

Das Gesetz ist also in allen Fällen bestätigt.

Auf eine wichtige Einschränkung muss an dieser Stelle hingewiesen werden. Unsere obige Gleichgewichtsformel setzt voraus, dass die sämmtlichen aufeinander einwirkenden Substanzen sich im normalen Molekularzustande befinden, und kann natürlich nur gelten, so lange diese Voraussetzung zutrifft. Auf die merkwürdigen Aenderungen des Molekularzustandes, denen die Elektrolyte in ihren wässrigen Lösungen unterliegen, kommen wir später ausführlicher zurück, hier sei nur der Möglichkeit gedacht, dass die organischen Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln Molekularaggregate verschiedener Zusammensetzung bilden können.

Bei der Einwirkung von Trichloressigsäure auf Amylen unter Bildung von Amyltrichloracetat ist das einfache Gesetz von Guldberg und Waage zutreffend, so lange Amylen als Lösungsmittel fungirt, da die Säure sowohl wie der Ester in Amylenlösungen das normale Molekulargewicht haben. Lässt man aber Amylen und Trichloressigsäure in Benzollösung auf einander einwirken, so geht die Esterbildung merklich schneller vor sich als der einfachen Formel

$$\frac{(a - x)(1 - x)}{xV} = \mathrm{const}$$

entspricht. Der Grund dieser Abweichung ist nach den Versuchen von Nernst und Hohmann (33) in dem Umstande zu suchen, dass die Trichloressigsäure in Benzollösungen, wenigstens in concentrirteren, Doppelmolekeln bildet. Demgemäss wirkt, da Amylen und der Ester in Benzollösungen das normale Molekulargewicht haben, eine Molekel Säure auf zwei Molekeln Amylen unter Bildung von zwei Molekeln Ester, sodass die Massenwirkungsformel die Gestalt annimmt:

$$\frac{1 - x}{V} \, \frac{(a - x)^2}{V^2} \, \frac{V^2}{x^2} = k'.$$

Vergleichen wir diesen Ausdruck mit dem früheren:

$$\frac{(1-x)(a-x)}{x \cdot V} = k,$$

so ergiebt sich, da:

$$\frac{a-x}{x} k = k',$$

oder da:

$$\frac{a-x}{x} = \frac{kV}{1-x}$$

ist:

$$\sqrt{k'} = k \sqrt{\frac{V}{1-x}}.$$

In concentrirteren Lösungen, in denen der Einfluss der einfachen Säuremolekeln zurücktritt, entspricht diese Formel den Erscheinungen in ganz befriedigender Weise:

a	V	x	k	$\sqrt{k'}$
0·481	3·00	0·181	0·453	0·0866
0·963	4·00	0·298	0·392	0·0935
0·481	7·77	0·135	0·282	0·0846
0·963	13·54	0·197	0·230	0·0943

Zu welchen Resultaten haben nun die bisher erörterten Methoden bezüglich der Affinitätsgrössen der Säuren und Basen geführt?

Wir wollen zunächst die Affinitätsgrössen der Säuren etwas genauer betrachten.

Sind die durch die thermochemischen und volumchemischen Untersuchungen von Thomsen und Ostwald in befriedigender Uebereinstimmung ermittelten Aviditäten, welche bereits in dem Artikel »Affinität« ausführlich besprochen worden sind, ein wirkliches Maass für die Affinitätsgrössen der betreffenden Säuren, so müssen sich dieselben Grössen auch bei anderen Reactionen wiederfinden lassen.

Es ist das grosse Verdienst von Ostwald, in dieser Richtung zuerst entscheidende Versuche ausgeführt zu haben.

Er untersuchte zunächst die Einwirkung verschiedener Säuren auf unlösliche Körper. Nehmen wir an, die wirksame Menge, die Concentration im Sinne der Planck'schen Formel betrüge für die Säure p, davon sollen x zur Lösung verwendet werden, sodass p — x übrig bleiben. Es muss dann offenbar

$$\frac{x^2}{p-x} = \varphi$$

sein.

Für eine andere Säure von dieser Concentration, aber verschiedener Affinität würde die Formel gelten:

$$\frac{x_1^2}{p-x_1} = \varphi_1,$$

woraus sich ergiebt:

$$\frac{x}{x_1} \sqrt{\frac{p-x_1}{p-x}} = \sqrt{\frac{\varphi}{\varphi_1}}.$$

Man kann also aus den zur Auflösung verwendeten Mengen der Säuren die relative Affinität derselben mit Hilfe der obigen Formel berechnen.

Dieselben Affinitätscoëfficienten müssten sich bei der von Ostwald untersuchten Umsetzung des Acetamids durch Säuren wiederfinden, und zwar müssten

sich wieder die Reactionsgeschwindigkeiten wie die Quadratwurzeln der Affinitätsgrössen verhalten.

Die nachfolgende Tabelle lässt erkennen, in wieweit diese Folgerungen durch die Erfahrung bestätigt sind. In der Tabelle sind unter I die durch Auflösung von Calciumoxalat, und II die durch Umsatz von Acetamid bei den notirten Temperaturen, unter III die auf volumchemischem Wege ermittelten, unter IV die durch die Katalyse von Methylacetat erhaltenen Affinitätsgrössen verzeichnet.

	I	II		III	IV
		65° C.	100° C.		
Salzsäure	0·90	1·00	1·00	0·98	1·00
Salpetersäure	1·00	0·98	0·97	1·00	0·92
Bromwasserstoff	0·85	0·98	0·98	0·95	0·98
Trichloressigsäure . . .	—	0·80	—	0·80	0·68
Dichloressigsäure . . .	0·17	0·41	—	0·33	0·23
Ameisensäure	0·023	0·052	0·048	0·039	0·043
Essigsäure	0·009	0·023	—	0·012	0·0034
Schwefelsäure	0·616	0·654	0·594	0·667	0·55
Oxalsäure	—	0·226	0·205	—	0·17
Weinsäure	0·058	0·0751	0·0732	0·052	0·0023

Wir legen zunächst das Hauptgewicht auf die Constatirung der Thatsache, dass, wenn auch die absoluten Werthe der den einzelnen Säuren zugeschriebenen Affinitätsgrössen nicht unbeträchtlich von einander abweichen, je nach der Methode, nach welcher sie ermittelt wurden, die Reihenfolge der Säuren in allen Fällen dieselbe ist. Auf die Erklärung der Abweichungen kommen wir später zurück.

Es ist nun von hohem Interesse hervorzuheben, dass sich dieselbe Reihenfolge der Säuren bei allen bisher untersuchten Reactionen wiedergefunden hat.

REICH (35) fand dieselbe wieder bei der Zerlegung des Ammoniaks durch Brom nach der Gleichung:



$$2NH_3 + 3Br_2 = 6HBr + N_2.$$

Diese Zersetzung geht langsamer vor sich, wenn man an Stelle des freien Ammoniaks ein Ammoniumsalz mit Brom behandelt und zwar um so langsamer, je stärker die Säure ist, mit der das Ammoniak verbunden ist. REICH bestimmte die Zeit, die nöthig war, um aus $\frac{1}{20}$ normalen Lösungen der nachbenannten Salze nach Zusatz eines Ueberschusses von $\frac{3}{40}$ normalem Bromwasser dieselbe Menge Brom zum Verschwinden zu bringen. Die Resultate dieser bei 25°C. ausgeführten Versuche waren:

Chlorid	162 Minuten	Monochloracetat . .	29 Minuten
Nitrat	148 „	Tartrat	20 „
Sulfat	118 „	Acetat	4 „
Arseniat	98 „		

KONOWALOW (36) ermittelte für die Geschwindigkeit der katalytischen Zersetzung des Amylacetats durch die nachbenannten Säuren bei 99°C.

Trichloressigsäure	16·45
Dichloressigsäure	5·56
Monochloressigsäure	1·036

OSTWALD (37) ermittelte bei der Inversion des Rohrzuckers durch verschiedene Säuren von gleicher molekularer Concentration und bei gleicher Temperatur die folgenden Geschwindigkeiten:

Salzsäure	1·000	Schwefelsäure	0·536
Bromwasserstoff	1·114	Ameisensäure	0·0153
Salpetersäure	1·000	Essigsäure	0·0040
Chlorsäure	1·035		

OSTWALD (38) fand ferner, dass nahezu alle Oxydations- und Reductionsprocesse durch den Zusatz einer Säure eine Beschleunigung erfahren, die dem Affinitätscoëfficienten der betreffenden Säure proportional ist. Bei der Reduction der Bromsäure durch Jodwasserstoff unter Zusatz verschiedener Säuren fand OSTWALD folgende Beschleunigungen:

Salzsäure	1·000	Schwefelsäure	0·69
Bromwasserstoff	1·11	Essigsäure	0·013
Salpetersäure	0·98		

und für die Beschleunigung der Reduction der Chromsäure durch Jodwasserstoff:

Salpetersäure	0·95
Schwefelsäure	0·61
Essigsäure	0·008.

Ebenso fand AMAT (39), dass die Umwandlung des Natriumpyrophosphits in Natriumphosphit durch Säuren beschleunigt wird. Die Reihenfolge der nach dem Grade der Beschleunigung geordneten Säuren war wieder dieselbe wie bei allen katalytischen Processen:

Salzsäure	0·49	Schwefelsäure	0·41
Salpetersäure	0·48	Essigsäure	0·01.

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dass die Säuren mit einer, jeder von ihnen eigenthümlichen Affinitätsgrösse in sämmtliche Reactionen eintreten, unabhängig von der Natur des jeweiligen Processes, und dass diese Affinitätsgrössen ihrer Grössenordnung nach durch die bisher erörterten Methoden haben ermittelt werden können, wenn auch die absoluten Werthe derselben noch mancherlei Correcturen bedürftig und diesen zugänglich sein werden.

Alle die bislang besprochenen Methoden leiden nämlich an dem schwer zu beseitigenden Uebelstand, dass Nebenwirkungen eintreten, deren Einfluss auf das Schlussresultat sich bis jetzt nicht vollkommen übersehen lässt.

Zu diesen Nebenwirkungen gehört in erster Linie die Beschleunigung oder Verzögerung der Reaction durch die Produkte derselben, besonders der Neutralsalze.

SPOHR (40) hat den Einfluss der Neutralsalze auf die Geschwindigkeit der Inversion des Zuckers eingehend untersucht. Er fand für die Inversionsconstanten der reinen und der mit äquivalenten Mengen ihrer neutralen Kalisalze gemischten Säuren:

	reine Säure	Säure und Kalisalz		reine Säure	Säure und Kalisalz
Bromwasserstoff	9·67	10·78	Schwefelsäure	5·14	3·52
Chlorwasserstoff	9·13	9·86	Unterphosphorige Säure	3·55	1·89
Phenylsulfonsäure	9·08	9.88	Dichloressigsäure	3·37	1·82
Methylendisulfonsäure	8·79	9·67	Kieselflusssäure	3·09	0·32
Salpetersäure	8·82	9·46	Oxalsäure	2·14	0·111
Isäthionsäure	8·65	9·08	Phosphorige Säure	1·86	0·003
Aethylsulfonsäure	8·65	8·97	Phosphorsäure	0·765	0·007
Trichloressigsäure	7·32	6.83	Monochloressigsäure	0·723	0·082
Selensäure	5·70	4·46	Essigsäure	0·067	0·0017

Im Allgemeinen erleiden die einbasischen Säuren durch die Gegenwart des neutralen Kalisalzes einen Einfluss, der als eine Function ihrer Affinität betrachtet werden kann. Trägt man die Inversionsconstanten der reinen Säuren als Ordinaten, die bei Gegenwart der Neutralsalze als Abscissen auf, so erhält man eine continuirlich verlaufende Parabel.

Für die mehrbasischen Säuren ergiebt sich keine stetige Curve, offenbar weil die Entstehung saurer Salze innerhalb der Lösungen die Erscheinungen trübt.

Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass bei steigender Temperatur die Inversionsconstante sowohl der reinen Säuren als der mit Neutralsalzen versetzten steigt.

Ganz analoge Verhältnisse hat OSTWALD (41) für den Einfluss der Neutralsalze auf das Lösungsvermögen der Säuren bei seinen Versuchen mit Schwefelzink und Calciumoxalat beobachtet. Auch hier war eine Steigerung der Reactionsfähigkeit durch den Einfluss der Neutralsalze zu verzeichnen und zwar war diese Steigerung sehr angenähert der Menge des zugesetzten Salzes proportional. Ebenso fand TREY (42), dass die katalytische Wirkung der Salzsäure auf Methylacetat durch Zusatz eines neutralen Chlorids proportional der Menge des letzteren erhöht wird. Die Wirkung der Schwefelsäure wird dagegen durch den Zusatz eines neutralen Sulfats geschwächt.

Die Einwirkung der Neutralsalze auf die Geschwindigkeit, mit welcher Aethylacetat durch Basen verseift wird, ist von ARRHENIUS (43) ausführlich untersucht worden. Er fand für die procentuale Erhöhung der Verseifungsgeschwindigkeit:

	RNO_3	RCl	RBr	RJ	$\frac{1}{2}R_2SO_4$
$\frac{1}{40}$nKHO	— 18·3	— 8·9	— 17·3	— 27·0	+ 6·6
$\frac{1}{40}$nNaHO	— 22·4	— 11·8	—	—	+ 12·1.
$\frac{1}{40}$nBaH_2O_2	—	— 18·4			

Am bedeutendsten ist die Einwirkung der Ammoniumsalze, und zwar lässt sich dieselbe nach ARRHENIUS durch die Interpolationsformel

$$k = \frac{A}{1 + aS + bS^2}$$

darstellen, wo S die Menge des Ammoniumsalzes bezeichnet:

$$A = 0{\cdot}1561; \quad a = 1241; \quad b = -11{\cdot}413$$

ist.

Zu einer allseitig befriedigenden Einsicht in die Wirkungsweise der Neutralsalze haben diese Untersuchungen nicht geführt. Rechnet man dazu die Unsicherheit, welche die fast bei jeder Reaction auftretenden Nebenerscheinungen im Gefolge haben, so musste es als ein wesentlicher Fortschritt bezeichnet werden, als es gelang, die Affinitätsconstanten nach einer anderen, allen diesen Bedenken nicht unterworfenen Methode zu bestimmen.

Es ist bekannt, dass die Mehrzahl der Säuren und Basen, sowie der aus ihnen entstehenden Salze den Strom leiten, sobald sie sich in Lösung befinden, während die reinen Verbindungen nahezu Nichtleiter sind.

Untersucht man nun die verschiedenen Verbindungen in Lösungen von verschiedener Concentration, so ergiebt sich, dass das molekulare Leitvermögen derselben mit wachsender Verdünnung bis zu einem Maximalwerth ansteigt, der dann bei weiterer Verdünnung keine Aenderung mehr erleidet. Den für die ganze neuere Affinitätslehre so überaus wichtigen Begriff der molekularen Leitfähigkeit kann man sich nach OSTWALD am besten auf folgende Weise verdeutlichen. Denken wir uns ein Gefäss, das aus zwei gegenüberstehenden, um

1 Centim. von einander entfernten Elektroden, im Uebrigen aus vollkommen isolirenden Wänden besteht. In dieses Gefäss denken wir uns so viel von der elektrolytischen Flüssigkeit hineingebracht, dass gerade ein in Grammen ausgedrücktes Molekulargewicht des gelösten Körpers vorhanden sei. Die Leitfähigkeit dieses Systems giebt dann das molekulare Leitvermögen der fraglichen gelösten Substanz.

Die Grenzwerthe, denen sich nun die Leitvermögen der verschiedenen Salze bei extremer Verdünnung nähern, betragen nach KOHLRAUSCH bei 18° C.:

$\frac{1}{2}K_2SO_4$	128	$KClO_3$	115	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	106
KJ	122	$\frac{1}{2}BaN_2O_6$	112	$\frac{1}{2}ZnCl_2$	104
KCl	122	$\frac{1}{2}CuSO_4$	110	NaCl	103
NH_4Cl	121	$AgNO_3$	109	$NaNO_3$	98
$\frac{1}{2}BaCl_2$	115	$\frac{1}{2}MgSO_4$	108	$\frac{1}{2}Li_2SO_3$	97
		$\frac{1}{2}ZnSO_4$	108	LiCl	56
				$KC_2H_3O_2$	94

Es ist bemerkenswerth, dass diese Grenzwerthe, wenn auch keineswegs gleich gross, wie ARRHENIUS und BOUTY meinten, so doch jedenfalls von derselben Grössenordnung sind.

Die Untersuchungen von KOHLRAUSCH haben ferner das wichtige, besonders von OSTWALD im weitesten Umfange bestätigte Resultat erbracht, dass das Leitvermögen jeder gelösten Verbindung als die Summe zweier den Theilmolekeln der jeweiligen Verbindung charakteristischen Grössen zu betrachten ist.

Vergleicht man die Leitfähigkeiten der Salze mit denen der entsprechenden freien Säuren, so ergiebt sich eine sehr angenähert constante Differenz. Vergleicht man andererseits die Leitfähigkeiten correspondirender Verbindungen, z. B. der Natrium- und Lithiumsalze derselben Säuren, so ergiebt sich wiederum eine constante Differenz, so dass das Leitvermögen als eine streng additive Eigenschaft der gelösten Verbindungen zu betrachten ist.

Da nun das bekannte elektrolytische Gesetz von FARADAY einen Transport der Elektricität ohne gleichzeitigen Transport der ponderabeln Materie vollkommen ausschliesst, so muss das Leitvermögen in erster Linie von der Beweglichkeit der Theilmolekeln oder Ionen abhängen, in welche der Strom die gelösten Verbindungen zerlegt. Es hat dann auch KOHLRAUSCH nachgewiesen, dass die beiden Summanden, in die sich das Leitvermögen der gelösten Verbindungen zerlegen lässt, in erster Linie von der Geschwindigkeit der Ionen abhängen. Die Abnahme der rein mechanischen Hindernisse, welche die Ionen bei ihrer Wanderung zu den Elektroden finden, vermag nicht die Zunahme des Leitvermögens mit steigender Verdünnung zu erklären, es muss also noch eine andere Instanz hier in Wirkung treten. ARRHENIUS (44) griff, um diese Frage einer Lösung zuzuführen, auf die schon von CLAUSIUS aufgestellte Hypothese zurück, dass innerhalb der Lösung ein Theil der Verbindung in ihre Ionen zerfallen sein müsste. Nur der in seine Ionen bereits zerfallene Antheil der gelösten Verbindung nimmt nach ARRHENIUS an der Stromleitung Theil, die nicht dissociirten Molekeln hingegen verhalten sich dem Strom gegenüber vollkommen passiv. Dass die molekulare Leitfähigkeit einer gelösten Verbindung mit wachsender Verdünnung zunimmt, erklärt sich nach dieser Anschauung durch die vorschreitende Dissociation der gelösten Molekeln bei zunehmender Verdünnung. Auch dass das Leitvermögen über eine gewisse Grenze hinaus nicht mehr zunehmen kann, ist unmittelbar verständlich, da bei vollständigem Zerfall

der Molekeln in ihre Ionen das Leitvermögen von der Verdünnung unabhängig sein muss. Streng genommen wird dieser Punkt der vollkommenen Dissociation nie erreicht werden, da die Thermodynamik eine vollkommene Zersetzung, sowie eine vollkommene Verbindung erst bei extremen Temperaturen oder Drucken als möglich erscheinen lässt. Das Maximum der Leitfähigkeit kann demnach erst bei unendlich grosser Verdünnung auftreten, doch ist für stärkere Säuren und Basen, sowie für die Mehrzahl der Salze die Zunahme des molekularen Leitvermögens selbst bei mässigen Verdünnungen so gering, dass man dieselben praktisch als vollkommen dissociirt betrachten kann.

Das Verhältniss der bei einer beliebigen Verdünnung beobachteten Leitfähigkeit zu dem der unendlich grossen Verdünnung entsprechenden Leitvermögen wird das Verhältniss der Anzahl der dissociirten Molekeln zu der Anzahl der überhaupt dissociirbaren Molekeln geben. Dieses Verhältniss nennt ARRHENIUS den Aktivitätscoëfficienten. Dasselbe muss der Definition nach für unendlich grosse Verdünnungen = 1 sein.

Es ist hier nicht der Ort, die mannigfachen und den heterogensten Gebieten angehörenden Instanzen näher zu besprechen, welche diese Hypothese in eine wohlbegründete Theorie verwandelt haben. Wir müssen uns damit begnügen, zwei Consequenzen derselben zu erörtern, die mit der Verwandtschaftslehre in unmittelbarem Zusammenhang stehen.

Ist ein gelöster Elektrolyt in seine Ionen zerspalten, so muss für das Gleichgewicht zwischen dem unzersetzten Antheil und den Ionen dieselbe Bedingung gelten, wie für das zwischen einer beliebigen chemischen Verbindung und ihren Zersetzungsprodukten; es muss also:

$$C^{\nu} C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} = \text{const.}$$

sein, wenn Druck und Temperatur constant sind, und wenn wir das Wasser als Nichtleiter betrachten. Wenden wir diese Formel auf einen binären, also in zwei Ionen zerfallenden Elektrolyten an, so muss, wenn C die Concentration des unzersetzten Antheiles, C_1 bezw. C_2 die der Ionen bezeichnen

$$\nu = +1 \qquad \nu_1 = \nu_2 = -1$$

sein, so dass wir erhalten:

$$\frac{C}{C_1 C_2} = \text{const.}$$

Setzen wir die Werthe für die Concentrationen ein, und berücksichtigen wir ferner, dass

$$C_1 = C_2$$

sein muss, so erhalten wir:

$$\frac{n}{n_1^2}(n_0 + n + n + n_2) = \text{const.}$$

wenn n_0 die Anzahl der in der Lösung vorhandenen Wassermolekeln bezeichnet. Für verdünnte Lösungen können wir nun den Klammerausdruck dem Volum der Lösung proportional setzen, so dass wir erhalten:

$$\frac{n}{n_1^2} v = \text{const.}$$

Setzen wir gemäss der soeben erörterten Theorie die Leitfähigkeit dem Dissociationszustande proportional, so wird, wenn μ_v das dem Volum v, μ_∞ das der unendlichen Verdünnung entsprechende Leitvermögen bezeichnet:

$$\frac{\mu_\infty - \mu_v}{\mu_\infty} = n, \qquad \frac{\mu_v}{\mu_\infty} = n_1$$

sein, so dass unsere Formel die Gestalt annimmt:

$$\frac{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)}{\mu_v^2} v = \text{const},$$

oder wenn wir für $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ die Bezeichnung m führen:

$$\frac{m^2}{(1 - m)v} = \text{const}.$$

Um diese zuerst von OSTWALD (45) abgeleitete Formel prüfen zu können, muss man also ausser der Leitfähigkeit bei der jeweiligen Verdünnung noch die bei unendlich grosser Verdünnung kennen. Für stärkere Säuren und Basen, die schon bei mässigen Verdünnungen eine bei weiterer Verdünnung nicht mehr veränderliche maximale Leitfähigkeit zeigen, kann man die letztere unbedenklich für $\mu\,\infty$ einsetzen. Für schwächere Säuren dagegen steigt die Leitfähigkeit bis zu den höchsten, praktisch noch verwendbaren Verdünnungen, so dass man die maximale Leitfähigkeit auf einem Umweg ermitteln muss.

Wir haben schon früher hervorgehoben, dass die Leitfähigkeit sich als die Summe der Beweglichkeiten der beiden Ionen darstellen lässt. Für Natrium ergeben die Bestimmungen von OSTWALD (46) bei 25° C. die unendlicher Verdünnung entsprechende Beweglichkeit

44·5

Für Wasserstoff dagegen

320·5.

Demnach beträgt die Leitfähigkeit eines beliebigen Natriumsalzes bei unendlich grosser Verdünnung:

$$\mu = 44{\cdot}5 + m$$

wenn »m« die Beweglichkeit des betreffenden Anion bezeichnet. Die Leitfähigkeit der unendlich verdünnten Säure muss dann sein:

$$M = 320{\cdot}5 + m = 276 + \mu.$$

Nun haben, wie OSTWALD fand, die Natriumsalze der verschiedensten Säuren dieselbe Verdünnungsconstante, so dass man das M aus der Leitfähigkeit bei einer beliebigen Verdünnung durch Hinzufügen einer additiven Constante erhalten kann. Als Etalon kann man dabei das Natriumchlorid verwenden, für welches OSTWALD fand:

v	μ	d	a
32	107·6	12·3	288·3
64	109·9	10·0	286·0
128	112·0	7·9	283·9
256	113·9	6·0	282·0
512	115·8	4·1	280·1
1024	117·5	2·4	278·4
∞	119·9	0	270·6

v giebt die Anzahl der Liter, in denen eine Grammmolekel des Natriumsalzes gelöst ist, d die Constante, die man addiren muss, um die maximale Leitfähigkeit des Natriumsalzes, a die zu addirende Grösse, um aus der Leitfähigkeit des Natriumsalzes die maximale Leitfähigkeit der freien Säure zu erhalten.

Bei der Prüfung der OSTWALD'schen Dissociationsformel sind die stärkeren Säuren von vornherein auszuschliessen, da einerseits alle Erscheinungen darauf hinweisen, dass dieselben schon bei mässigen Verdünnungen dem Zustande der vollkommenen Dissociation so nahe sind, dass der geringste Fehler in der Leitfähigkeit sehr grosse Abweichungen der Constanten nach sich zieht, andererseits aber, weil neuere Beobachtungen erwiesen haben, dass die Leitfähigkeit dem

Dissociationszustande desselben nicht proportional ist. Für schwächere Säuren hingegen hat sich die OSTWALD'sche Formel ausserordentlich bewährt. So fand OSTWALD (47) für Essigsäure ($\mu\infty = 360$):

v	μ	100 m	$100\frac{m^2}{(1-m)v}$
4	2·566	0·712	0·1277
8	3·663	1·018	0·1306
16	5·184	1·440	0·1315
32	7·271	2·020	0·1289
64	10·24	2·840	0·1298
128	14·36	3·983	0·1292
256	20·13	5·588	0·1292
512	28·13	7·810	0·1295
1024	39·28	10·91	0·1305

Für die zweibasischen Säuren ist die Formel nicht mehr streng gültig, da die Dissociationsverhältnisse derselben wesentlich andere sind als die der einbasischen Säuren. Es genügt nicht, einfach die Formel:

$$\frac{C}{C_1^2} = \text{const}$$

einzuführen, da die Säuren einerseits einer Dissociation nach dem Schema


$H \quad H\overset{II}{R}$

und daneben dem Zerfall in die drei Ionen


H, H, R

unterliegen. Bis zu gewissen Concentrationen — im Durchschnitt bis $m = 0·5$ — überwiegt die Dissociation in zwei Ionen so bedeutend, dass die für binäre Elektrolyte abgeleitete Formel anwendbar bleibt. So fand OSTWALD für die Malonsäure:

v	μ	100 m	$100\frac{m^2}{(1-m)v}$
16	53·07	14·85	0·159
32	72·32	20·20	0·159
64	97·15	27.15	0·158
128	128·5	39·5	0·157
256	165·9	46·4	0·157
512	208·8	58·6	0·162.

Bei weiter gehenden Verdünnungen zeigt die Constante steigende Werthe, offenbar weil nun der Zerfall in drei Ionen sich geltend macht.

Eine der wichtigsten Consequenzen der Theorie der elektrolytischen Dissociation, speciell für die Lehre von der Verwandtschaft, ist die von ARRHENIUS ausgearbeitete Theorie der isohydrischen Lösungen (48).

Es ist eine von verschiedenen Beobachtern nachgewiesene Thatsache, dass das Leitvermögen der Mischung zweier Lösungen durchaus nicht immer gleich dem mittleren Leitvermögen der beiden Componenten ist. Es lässt sich aber für alle Elektrolyte eine Concentration auffinden, bei welcher die Mischung die mittlere Leitfähigkeit zeigt. Lösungen von dieser Concentration nennt ARRHENIUS isohydrische Lösungen. Mit Hilfe der Theorie der elektrolytischen Dissociation lässt sich die Bedingung für die Isohydrie zweier Lösungen allgemein angeben. Nehmen wir an, wir hätten es mit zwei binären Elektrolyten

zu thun, die ein gemeinschaftliches Ion haben, z. B. zwei Säuren von der Zusammensetzung

HA und HB,

das Volum der beiden Lösungen betrage V_a und V_b, es seien a Molekeln von der ersten, b von der zweiten Säure nicht dissociirt, α, beziehlich β dagegen in ihre Ionen gespalten. Unsere obige Gleichgewichtsformel führt dann nach einigen einfachen Rechnungen zu den Beziehungen:

$$k_a \frac{a}{V_a} = \frac{\alpha^2}{V_a^2}, \tag{1}$$

$$k_b \frac{b}{V_b} = \frac{\beta^2}{V_b^2}, \tag{2}$$

wo k_a und k_b die für jede der Säuren charakteristische Constante der Ostwald-schen Dissociationsformel ist. Mischen wir nun die beiden Lösungen, so wird das Volum $V_a + V_b$, die Menge des gemeinschaftlichen Ion wird $\alpha + \beta$, während die Menge des Anion dieselbe bleibt. Sollen die beiden Lösungen isohydrisch sein, so dass sich das Leitvermögen, also auch der Dissociationszustand nicht ändert, dann müssen die beiden Gleichungen bestehen:

$$k_a \frac{a}{v_a + v_b} = \frac{(\alpha + \beta)\alpha}{(v_a + v_b)^2}, \tag{3}$$

$$k_b \frac{b}{v_a + v_b} = \frac{(\alpha + \beta)\beta}{(v_a + v_b)^2}, \tag{4}$$

Dividiren wir Gleichung 3 durch Gleichung 1, Gleichung 4 durch Gleichung 2, so erhalten wir:

$$\frac{\alpha + \beta}{V_a + V_b} = \frac{\alpha}{V_a} = \frac{\beta}{V_b}.$$

Damit also zwei Lösungen isohydrisch sind, müssen dieselben in der Volumeinheit gleich viel dissociirte Molekeln enthalten, zwei Säuren werden daher stets isohydrisch sein, wenn sie in der Volumeinheit gleich viele Wasserstoffionen enthalten, eine Folgerung der Theorie, welche Arrhenius experimentell bestätigt hat.

Es lässt sich des Weiteren an der Hand der obigen Gleichungen das allgemeine Problem lösen, was geschieht, wenn man die isohydrischen Lösungen von vier Elektrolyten mit einander mischt. Die Volumina der vier Lösungen seien:

a, b, c, d

die Anzahl der nicht dissociirten Molekeln möge durch

x, y, z, u

gegeben sein. Da die Lösungen isohydrisch sind, so können wir die Anzahl der dissociirten Molekeln dem Volum proportional setzen, also:

ha, hb, hc, hd.

Die Gleichgewichtsbedingung für die dissociirten und nicht dissociirten Molekeln wird dann sein:

$$\frac{x}{a} = k_a \frac{(ha)^2}{a^2}$$

oder

$$x = k_a h^2 a$$

und ebenso:

$$y = k_b h^2 b$$

$$z = k_c h^2 . c$$

$$u = k_d h^2 d.$$

Wir wollen voraussetzen, dass je zwei der zu mischenden Elektrolyten je ein Ion gemeinschaftlich haben. Mischt man die vier Lösungen mit einander, so wird das Volum

$$a + b + c + d.$$

Die Concentration des einen Ion wird für den ersten Electrolyten

$$h(a + c), \quad \text{die des anderen} \quad h(a + d),$$

sodass wir erhalten:

$$\frac{x}{a + b + c + d} = k_a h^2 \frac{(a + c)(a + d)}{(a + b + c + d)^2}$$

oder

$$x = k_a h^2 \frac{(a + c)(a + d)}{a + b + c + d}.$$

Da sich nun gemäss der vorausgesetzten Isohydrie der Lösungen der Dissociationszustand, also auch die Anzahl der nicht dissociirten Molekeln nicht ändern darf, so muss

$$a = \frac{(a + c)(a + d)}{a + b + c + d}$$

sein, eine Gleichung, die nur erfüllt sein kann, wenn:

$$ab = cd$$

ist. Wir erhalten hier also die bekannte Gleichgewichtsbedingung von GULDBERG und WAAGE wieder, und zwar sind die beiden Ausdrücke identisch, wenn man die aktive Masse der Anzahl der freien Ionen proportional setzt, so dass also die chemische Wirkungsfähigkeit einer Säure oder einer Base in erster Linie von ihrem Dissociationszustande abhängen müsste.

Daraus folgt zunächst, dass die Affinitätscoëfficienten und die Leitungsvermögen parallel verlaufen müssen. OSTWALD (49) fand denn auch in der That, dass Säuren von gleichem Leitvermögen gleiche Reactionsfähigkeit zeigen, wie die folgenden Daten erweisen:

	I	II	μ
Chlorwasserstoff	24·12	21·87	367
Bromwasserstoff	23·70	24·38	367
Jodwasserstoff	23·33	—	366
Salpetersäure	23·06	21·87	363
Chlorsäure	22·78	22·61	355

etc.

Unter I sind die durch Katalyse von Methylacetat, unter II die durch Inversion des Zuckers ermittelten Reactionsgeschwindigkeiten zusammengestellt, μ giebt dagegen die entsprechenden Leitfähigkeiten. Der Parallelismus der beiden Zahlenreihen ist unverkennbar.

Ebenso fand BUGARSZKY (50) für die Basen, deren Reactionsfähigkeit er durch die Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats ermittelte, dass dieselben mit dem Leitvermögen vollkommen parallel verlaufen. Bezieht man die beiden Constanten auf die des Kaliumhydroxyds als Einheit, so ergiebt sich:

	Leitungsfähigkeit	Affinität
KHO	1·000	1·000
NaHO	0·930	0·965
LiOH	0·888	0·972
$Ba(OH)_2$	0·943	0·944
$Sr(OH)_2$	0·911	0·915
$Ca(OH)_2$	0·897	0·911

Bis auf das Lithion, das eine grössere Abweichung zeigt, sind also die Affinitätsgrössen den Leitvermögen sehr angenähert gleich.

Die Consequenz der Theorie der isohydrischen Lösungen, dass der dissociirte Antheil einer Säure oder Basis die chemische Action einleitet, hat eine merkwürdige Bestätigung durch die Beobachtungen von HENRY d. J. (51) über die Autokatalyse der Oxysäuren bei ihrer Umwandlung in Lactone erfahren. Dieser Process wird, so lange es sich um die katalytische Wirkung starker, also nahezu vollständig dissociirter Säuren handelt, durch die auf Vorgänge erster Ordnung bezügliche Formel dargestellt; bei der Einwirkung schwacher Säuren jedoch, sowie bei der freiwilligen Umwandlung der Säuren versagt die Formel: im ersten Falle beobachtet man eine stetige Abnahme, im letzteren eine Zunahme der Reactionsconstante. OSTWALD äusserte die Vermuthung, dass es sich hier um eine Autokatalyse handelt, d. h. dass der in seine Ionen gespaltene Antheil der Säure katalytisch auf den nicht dissociirten Antheil einwirkt. Die Frage liess sich theoretisch und experimentell besonders gut an der γ-Oxyvaleriansäure prüfen, da ihre Umwandlung in das entsprechende Lacton eine vollständige ist. Wir wollen zunächst die freiwillige Lactonbildung aus der Oxysäure betrachten.

Nach dem Gesetz von der Massenwirkung muss die Reactionsgeschwindigkeit in jedem Moment proportional sein der Menge der nicht dissociirten Säure, die katalysirt wird, und der Menge der dissociirten Säure, die katalysirt. Die Concentration der Säure ist $A - x$, der dissociirte Antheil sei $y(A - x)$, so muss

$$\frac{dx}{dt} = Cy(1 - y)(A - x)^2 = Cy(A - x)^2$$

sein, da y gegen 1 sehr klein ist. Es muss nun aber nach der OSTWALD'schen Dissociationsformel:

$$y^2(A - x) = k(1 - y)$$

sein, wenn k die Dissociationsconstante bezeichnet. Daraus ergiebt sich:

$$y = \frac{1}{2(A - x)}\left(\sqrt{4k(A - x) + k^2} - k\right).$$

sodass unsere Differentialgleichung die Form annimmt:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C}{2}(A - x)\left(\sqrt{4k(A - x) + k^2} - k\right).$$

Die Integration dieser Gleichung giebt für den Fall, dass für $t = 0$ auch $x = 0$ ist:

$$\frac{C}{2}t = \frac{1}{\sqrt{4k(A - x)} - k} + \frac{1}{2k}\log\frac{\sqrt{4k(A - x)} + k}{\sqrt{4k(A - x)} - k} - \frac{1}{\sqrt{4kA} - k} - \frac{1}{2k}\log\cdot\frac{\sqrt{4kA} + k}{\sqrt{4kA} - k}.$$

Die Bestimmung der Dissociationsconstante ergab den Werth:

$$k = 0{\cdot}0000202$$

uud für die Geschwindigkeit der Lactonbildung fand man:

t (Minuten)	A — x	$\frac{C}{2}$
490	31·03	0·00718
1160	24·71	0·00751
1520	22·16	0·00700
1938	19·58	0·00712
2560	16·67	0·00702
	etc.	

Lässt man die Menge B einer gleich stark dissociirten zweiten Säure auf die Oxyvaleriansäure einwirken, so erhält die Differentialgleichung die Form:

$$\frac{dx}{dt} = Cy(A - x)(A + B - x)$$

oder da:

$$y^2(A + B - x) = k(1 - y)$$

ist:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{C}{2}(A - x)\left(\sqrt{4k(A + B - x) + k^2} - k\right).$$

Das Integral dieser Gleichung lautet:

$$\frac{Ct}{2} = \frac{1}{\sqrt{4Bk} - k}\log\cdot\frac{\sqrt{4k(A+B)} - \sqrt{4Bk}}{\sqrt{4k(A+B-x)} - \sqrt{4Bk}}$$
$$- \frac{1}{\sqrt{4Bk} + k}\log\cdot\frac{\sqrt{4k(A+B)} + \sqrt{4Bk}}{\sqrt{4k(A+B)-x)} + \sqrt{4Bk}}$$
$$- \frac{1}{2B}\log\frac{\sqrt{4k(A+B)} - k}{\sqrt{4k(A+B-x)} - k}.$$

Die dieser Formel zu Grunde liegende Annahme von der gleich starken Dissociation mit der Oxyvaleriansäure trifft für die Essigsäure zu. Es hat sich denn auch die obige Formel bei den Versuchen von HENRY über die Lactonbildung aus der Oxyvaleriansäure durch die katalytische Wirkung von Essigsäure vortrefflich bewährt. So ergaben sich, wenn

$$A = 17{\cdot}62, \qquad B = 21{\cdot}24$$

waren, für $\frac{C}{2}$ die folgenden Werthe:

t (Minuten)	A — B — x	$\frac{C}{2}$
210	37·88	0·00239
390	36·65	0·00288
1170	33·38	0·00261
1860	31·40	0·00235
2640	29·55	0·00240
3300	28·16	0·00242

etc.

Uebrigens hatte schon HJELT ähnliche Abweichungen bei der Phtalidbildung aus Oxymethylbenzoësäure beobachtet, und eine nähere theoretische und experimentelle Untersuchung von UNO COLLAN (52) that überzeugend dar, dass es sich auch hier um die Einwirkung des dissociirten Antheils der gelösten Säure auf den nicht dissociirten, also um eine Autokatalyse handelt.

Alles, was auf den Dissociationszustand der Säuren und Basen einen Einfluss ausübt, muss demnach in derselben Richtung auch die Affinitätsconstanten beinflussen.

Es ist nun eine alte Erfahrung, dass das Leitvermögen wässriger Lösungen durch Zusatz von Alkohol oder Aceton beeinflusst wird. So fand WAKEMAN (53) ür das auf unendliche Verdünnung bezogene Leitvermögen der Salzsäure in einer Lösung, die a§ absoluten Alkohols enthält:

a	μ_∞	a	μ_∞
50	126·5	20	238·0
30	157·5	10	294·0
40	190·0	0	394·0

Ebenso liess sich für eine Reihe von organischen Säuren nachweisen, dass das Leitvermögen bei Zusatz steigender Alkoholmengen continuirlich fällt. Dabei ist aber zu bemerken, dass der Einfluss des Alkohols auf den Dissociationszustand der gelösten Säure von der chemischen Natur der letzteren abhängig ist. So beträgt das Verhältniss der Anzahl der Molekeln in einer Lösung, die 50% Alkohol enthält, zu der in einer rein wässrigen Lösung, wenn v = 256 ist, für:

o-Nitrobenzoësäure	1 : 2·90
Monobromessigsäure	1 : 1·66
Glycolsäure	1 : 1·71
Cyanessigsäure	1 : 2·82

Damit erledigt sich der Einwand, den LELLMANN (54) neuerdings gegen die später zu besprechenden, von OSTWALD und seinen Schülern ermittelten Affinitätscoëfficienten erhoben hat. Die letzteren Daten beziehen sich sämmtlich auf wässrige Lösungen, während LELLMANN mit verdünnt alkoholischen Lösungen arbeitete. Es ist demnach von vornherein zu erwarten, dass nicht nur die absoluten Werthe der Affinitätscoëfficienten andere sein werden, sondern dass auch die Reihenfolge der Säuren nicht dieselbe bleiben kann, da der Alkoholzusatz auf den Dissociationszustand der verschiedenen Säuren verschieden einwirkt.

Auch die Natur des zu der Lösung hinzugefügten Nichtelektrolyten ist von Einfluss auf die eintretende Erniedrigung des Leitvermögens. So fand WAKEMAN für das Leitvermögen von Cyanessigsäure in

v	Wasser	Wasser + 50% Alkohol	Wasser + 50% Aceton
16	0·217	0·104	0·0541
32	0·291	0·1404	0·0740
64	0·384	0·1879	0·1017
128	0·487	0·2494	0·1382

etc.

Die Folgerung der uns beschäftigenden Theorie, dass Hand in Hand mit der Erniedrigung des Leitvermögens auch eine Verminderung der chemischen Actionsfähigkeit eintreten muss, hat WAKEMAN durch Versuche über die Geschwindigkeit der Zuckerinversion direkt bestätigt. Er fand für Cyanessigsäure die Inversionsconstante

4·963 in Wasser
0·8969 in Wasser + 50% Alkohol

und ebenso für Salzsäure:

40·96 in Wasser
25·26 in Wasser + 50% Alkohol.

Hervorgehoben muss werden, dass die Verminderung des Leitvermögens und der Reactionsgeschwindigkeit durchaus nicht einander proportional sind, was darauf zurückzuführen ist, dass die einfache Proportionalität zwischen Leitvermögen und Dissociationszustand für die Lösungen in gemischten Lösungsmitteln nicht besteht, wie das Nichtgelten der OSTWALD'schen Dissociationsformel erweist.

Die in Folge der Berücksichtigung des Dissociationszustandes der an einem chemischen Gleichgewicht betheiligten Verbindungen zu dem GULDBERG-WAAGE-schen Gesetz anzubringende Einschränkung erklärt eine ganze Reihe der scheinbaren Ausnahmen von diesem Gesetz, die zur Kenntniss gelangt sind (55).

Nehmen wir an, man liesse auf das Natriumsalz einer Säure eine zweite Säure einwirken, z. B. Essigsäure auf Kochsalz, so werden sich nach hergestelltem Gleichgewicht in der Lösung befinden:

a Molekeln Essigsäure
b „ Natriumacetat
c „ Salzsäure
e „ Kochsalz.

Der Dissociationszustand dieser vier Verbindungen sei durch

$$d_1 \quad \text{bezw.} \quad d_2 \quad \text{bezw.} \quad d_3 \quad \text{bezw.} \quad d_4$$

gegeben. Beträgt das Volum der Lösung V, so muss nach der OSTWALD'schen Dissociationsformel für die Essigsäure die Beziehung gelten:

$$(ad_1 + cd_3)(bd_2 + ad_1) = kVa(1 - d_1).$$

Da ferner nach der Theorie der isohydrischen Lösungen

$$bd_2cd_3 = ed_4ad_1$$

sein muss, so nimmt unsere obige Formel die Gestalt an:

$$ad_1(ad_1 + bd_2 + cd_3 + ed_4) = kVa(1 - d_1)$$

oder, wenn wir

$$d_1 = x, \qquad \frac{bd_2 + cd_3 + ed_4}{a} = nd$$

setzen:

$$x(x + nd) = k\frac{V}{a}(1 - x).$$

Daraus liesse sich der Dissociationszustand der Essigsäure berechnen.

Nehmen wir nun an, wir hätten eine Grammmolekel Essigsäure mit »n« Molekeln Kochsalz gemischt, so ist:

$$a = 1 \qquad e = n$$

und die Bedingung für das Gleichgewicht lautet:

$$x^2d_2d_3 = d_4(n - x)d_1(1 - x).$$

Der Bruch

$$\frac{d_1d_4}{d_2d_3}$$

soll nun nach dem Gesetz von GULDBERG und WAAGE constant sein. Das wird zutreffen, so lange die im Gleichgewicht befindlichen Körper stark dissociirt sind, der Dissociationszustand also von der Verdünnung nahezu unabhängig ist. In unserem Falle jedoch sind nur drei Substanzen stark dissociirt — Kochsalz, Salzsäure und Natriumacetat — während die Essigsäure schwach dissociirt ist, das d_1 wird daher mit steigender Verdünnung steigen. Es geht aus dieser ganzen Beobachtung hervor, dass für schwache Säure die Affinitätsgrössen (Aviditäten) aus den Beobachtungen über Gleichgewichtszustände ohne Berücksichtigung des Dissociationszustandes nicht abzuleiten sind.

Die Theorie der elektrolytischen Dissociation begnügt sich aber nun nicht mit diesem negativen Resultat, sondern sie giebt zugleich den richtigen Weg an, um die Affinitätsgrössen einwurfsfrei zu bestimmen.

Es mögen sich zwei schwache Säuren, etwa Ameisen- und Essigsäure, im Wettbewerb um eine Basis befinden, und zwar möge der Versuch in der Weise angestellt sein, dass man je eine Volumeinheit normaler Natronlauge, normaler Ameisensäure und normaler Essigsäure mit einander gemischt hat. Dann ist die Gleichgewichtsbedingung:

$$d_2d_3x^2 = d_1d_4(1 - x)^2$$

oder

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{d_1}{d_3}}.$$

da d_2 und d_4, d. h. die Dissociationsgrade der beiden entstehenden Salze, sehr angenähert gleich gross sind. Die Aviditäten der beiden Säuren verhalten sich also angenähert zu einander, wie die Dissociationsgrade derselben bei gleicher Verdünnung.

Während man also für starke Säuren die Aviditäten unbedenklich mit Hilfe des GULDBERG-WAAGE'schen Gesetzes ableiten kann, genügt es, um für schwache Säuren, wo dieses Gesetz versagt, die Affinitätsgrössen zu gewinnen, den Dissociationsgrad derselben für gleiche Verdünnungen zu ermitteln.

OSTWALD hat in rationeller Weise die von der Verdünnung unabhängige, mit Hilfe seines Gesetzes leicht zu ermittelnde Dissociationsconstante der verschiedenen Säuren als Maass für deren Affinitätsgrösse benützt.

Es würde die diesen Zeilen gesteckten Grenzen überschreiten, wollten wir die Gesammtheit der theils von OSTWALD (56) selber, theils von seinen Schülern ermittelten Resultate in ihrer ganzen Ausdehnung besprechen. Wir müssen uns damit begnügen, auf einige der Hauptresultate hinzuweisen, wobei wir nicht versäumen wollen, zu untersuchen, wie weit sich die elektrochemisch begründete Anschauung über die Affinitätsgrösse einzelner Verbindungen mit der auf rein chemischem Wege in dieser Hinsicht gewonnenen Einsicht deckt.

Für die Reihe der homologen, fetten Säuren fand OSTWALD:

Ameisensäure	0·0214	Isobuttersäure	0·00144
Essigsäure	0·00180	Valeriansärue	0·00161
Propionsäure	0·00134	Capronsäure	0·00145
Buttersäure	0·00149		

Die Affinitätsconstante nimmt also zunächst mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab, um dann sehr angenähert constant zu bleiben.

Diesem Abnehmen der Affinitätsconstante mit steigendem Kohlenstoffgehalt scheint eine ganz allgemeine Gesetzmässigkeit zu Grunde zu liegen, insofern dieselbe Erscheinung in zahlreichen Fällen beobachtet worden ist.

So fand REICHER bei der Verseifung der Acetate der nachbenannten Alkoholradicale durch Natronlauge für die Geschwindigkeit der Zersetzung:

Methyl	3·493	Propyl	1·920
Aethyl	2·307	Isobutyl	1·618

und bei der Verseifung der Aethylester der nachbenannten Säuren, ebenfalls durch Natronlauge:

Essigsäure	3·204	Buttersäure	1·702
Propionsäure . . .	2·816	Isobuttersäure . . .	1·731

HECHT und CONRAD fanden bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Natriumäthylat die folgenden Reactionsgeschwindigkeiten bei 0°.

Aethyljodid . . .	0·0001354	Heptyljodid . . .	0·00002910
Propyljodid . . .	0·00004743	Octyljodid	0·00002761
Isopropyljodid . .	0·00002566		

und über die Umsetzungsgeschwindigkeit des Methyl-, Aethyl- und Propyljodides mit den nachbenannten Ketonsäureestern machen CONRAD und BRÜCKNER folgende Angaben:

	CH_3J	C_2H_5J	C_3H_7J
Acetessigsäure-Aethyl	0·0404	0·001454	0·0005247
„ „ Methyl	0·02289	0·001019	0·0004544
Aethylacetessigsäureester	0·1174	0·004985	0·0002212

etc.

Für die Umsetzungsgeschwindigkeit der Alkylhaloide mit Trimethylamin in Acetonlösungen fanden MENSCHUTKIN und WASSILIEFF (57):

Jodide		Bromide	
Aethyljodid	0·0608	Aethylbromid	0·00958
Propyljodid	0·0116	Propylbromid	0·00165
Butyljodid	0·00832	Butylbromid	0·00123
Heptyljodid	0·00653	Heptylbromid	0·00119
Octyljodid	0·00602	Octylbromid	0·00110

Bei allen diesen Reactionen sinkt also die Affinitätsconstante zunächst mit steigendem Molekulargewicht, um dann angenähert constant zu bleiben.

Substitutionen können je nach der Natur des substituirenden Elementes oder Radicals eine Erhöhung oder eine Erniedrigung der Affinitätsconstante bedingen.

Chlor führt eine bedeutende Steigerung herbei:

Essigsäure	0·00180	Dichloressigsäure	5·14
Monochloressigsäure	0·155	Trichloressigsäure	121

Die Trichloressigsäure ist schon eine so starke Säure, dass die OSTWALD'sche Formel auf sie nicht mehr anwendbar ist, die vorstehende Constante ist aus der Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers berechnet worden.

Bei der Substitution in kohlenstoffreicheren Säuren tritt der die Affinität erhöhende Einfluss des Chlors zwar noch deutlich hervor, jedoch in viel geringerem Maasse als bei der Essigsäure:

Milchsäure	0·0138	Buttersäure	0·00149
Trichlormilchsäure	0·465	Trichlorbuttersäure	10

Offenbar spielt hier die räumliche Entfernung des Chlors von der Carboxylgruppe eine Rolle. Bei der Milchsäure, wo die Verstärkung der Affinität durch die drei Chloratome auffallend gering ist, dürfte ausserdem eine wechselseitige Beeinflussung der beiden Substituenten Platz greifen.

Brom, Cyan und die Rhodangruppe wirken verstärkend:

Monobromessigsäure	0·138
Cyanessigsäure	0·370
Rhodanessigsäure	0·265

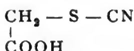
Bei den schwach sauren Eigenschaften der Blausäure ist die bedeutende Verstärkung der Essigsäure durch den Eintritt einer Cyangruppe befremdlich. Die Cyangruppe wirkt stärker wie Chlor, obgleich die Wasserstoffverbindung des Chlors eine starke Säure ist.

Die Säuren, die man aus dem nicht leitenden Cyanamid durch Substitution eines Wasserstoffatoms durch Säurereste erhält, sind nach den Messungen von BADER (58) ziemlich starke Säuren:

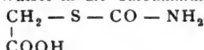
Acetylcyanamid	0·015
Butyrylcyanamid	0·0112
Isovalerylcyanamid	0·0139
Benzoylcyanamid	0·186

Bei dem sonst ausnahmslos stark erhöhenden Einfluss, den der Schwefel auf die Affinitätsconstante ausübt, ist es ferner auffallend, dass die Rhodanessigsäure schwächer ist als die Cyanessigsäure, vielleicht ist der Grund für diese Erscheinung darin zu suchen, dass sich das Schwefelatom zwischen die Cyangruppe und den Kohlenstoff schiebt.

Die Rhodanessigsäure



geht unter Aufnahme von Wasser in die Carbaminthioglycolsäure:



mit der Affinitätsconstante 0·0264 über: dieselbe ist also noch immer stärker wie Essigsäure, aber schwächer als Rhodanessigsäure. Die der letzteren isomeren Senfölessigsäure hat eine auffallend geringe Affinitätsconstante:

0·000024.

Dieselbe kann kaum noch als eine Säure betrachtet werden, sie ist nach LIEBERMANN und HANTZSCH ein Dioxythiazol.

Die Hydroxylgruppe wirkt gleichfalls verstärkend auf die Affinitätsgrösse:

Glycolsäure	0·0152
Milchsäure	0·0138
β-Oxypropionsäure . .	0·0311
Oxyisobuttersäure . . .	0·0106.

In dem Unterschiede zwischen der Milchsäure und der β-Oxypropionsäure spricht sich wieder sehr deutlich der Einfluss der räumlichen Entfernung der Substituenten von der Carboxylgruppe aus.

Ersetzt man in den Oxysäuren den Sauerstoff durch Schwefel, so tritt eine weitere Verstärkung der Affinitätsgrösse ein. Die Thioglycolsäure (0·0225) ist z. B. stärker als die Glycolsäure.

Ersetzt man in der Glycolsäure den Wasserstoff der Alkoholhydroxylgruppe durch Alkoholradicale, so erfährt dieselbe eine namhafte Verstärkung ihrer Affinität:

Methylglycolsäure . . .	0·0335
Aethylglycolsäure . . .	0·0234
Phenylglycolsäure . . .	0·0756.

Die Amidogruppe wirkt schwächend auf die Säuren, die Amidoessigsäure ist z. B. eine nahezu indifferente Verbindung. Ersetzt man dagegen ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch ein Alkohol- oder Säureradical, so erhält man ziemlich starke Säuren:

Phenylamidoessigsäure	0·00390
Hippursäure	0·0222
Phtalamidoessigsäure	0·100.

Für die Beurtheilung des Einflusses, welche die räumliche Entfernung der Substituenten auf die Veränderung der Affinitätsgrösse ausübt, boten die aromatischen Säuren ein besonders geeignetes Material. Vergleicht man die drei isomeren Oxybenzoësäuren mit der Benzoësäure:

Benzoësäure	0·00600
Salicylsäure	0·102
m-Oxybenzoësäure . .	0·00867
p-Oxybenzoësäure . .	0·00286,

so ist der besonders starke Einfluss der Hydroxylgruppe in der Orthostellung in die Augen springend.

Dasselbe Verhältniss finden wir bei den anderen substituirten Benzoësäuren wieder:

Chlorbenzoësäuren		Brombenzoësäuren	
Ortho	0·132	Ortho	0·145
Meta	0·0155	Meta	0·0137
Para	0·0093		

Nitrobenzoësäuren

Ortho	0·616
Meta	0·0345
Para	0·0396.

Ebenso fand BADER für die substituirten Phenole:

Nitrophenole		Chlorphenole	
Ortho	0·000043	Ortho	0·0000036
Meta	0·0000089	Para	0·0000021.
Para	0·000012		

CONRAD und BRÜCKNER haben in Uebereinstimmung damit für den Umsatz der drei isomeren Natriumkresylate mit Methyljodid in alkoholischer Lösung gefunden, dass das Natriumatom um so loser gebunden ist, je weiter die Hydroxylgruppe von der Methylgruppe entfernt ist. Die gefundenen Reactionsgeschwindigkeiten betrugen:

Ortho-Kresol	0·002764
Meta-Kresol	0·003012
Para-Kresol	0·003341.

Bemerkenswerth ist, dass die Reactionsgeschwindigkeit der Metaverbindung genau das Mittel zwischen der der Ortho- und der Paraverbindung beträgt.

Aus den von OSTWALD ermittelten Affinitätscoëfficienten der Chlor- und der Nitrobenzoësäuren würden sich die der Chlornitrobenzoësäuren berechnen lassen, wenn man voraussetzt, dass die beiden Substituenten keinen Einfluss auf einander ausüben, ihre Wirkungen auf den Affinitätscoëfficienten der Benzoësäure sich also einfach addiren. Man erhält so

		berechnet	gefunden
Ortho-Chlor-meta-Nitro	Benzoësäure	0·78	0·65
Para-Chlor-meta-Nitro	Benzoësäure	0·055	0·046
Ortho-Chlor-para-Nitro	Benzoësäure	0·87	1·03
Para-Chlor-ortho-Nitro	Benzoësäure	0·96	1·00
Meta-Chlor-ortho-Nitro	Benzoësäure	1·60	1·52.

Unter »gefunden« sind die von BETHMANN (59) nach der OSTWALD'schen Methode ermittelten Werthe angegeben; dieselben stimmen mit den berechneten wenigstens der Grössenordnung nach überein.

Treten zwei Hydroxylgruppen in die Benzoësäure ein, so hängt die Affinitätsgrösse der entstehenden Dioxysäure von der relativen Stellung der beiden Hydroxylgruppen zu der Carboxylgruppe ab. Am stärksten wird die Säure sein, wenn sich die beiden Hydroxylgruppen in der Orthostellung befinden. Die benachbarte Metadioxybenzoësäure (1-, 2-, 6-) erweist sich dann auch als die bei weitem stärkste der Dioxybenzoësäuren: ihr Affinitätscoëfficient ist gleich 5.

Vergleicht man die beiden Oxysalicylsäuren mit einander,

1-, 2-, 3-	0·114
1-, 2-, 5-	0·108

so erweist sich der Einfluss der zweiten Hydroxylgruppe als in beiden angenähert gleich gross, was zu erwarten war, da das zweite Hydroxyl in beiden die gleiche Stellung zu der Carboxylgruppe hat. In der Protocatechusäure

1-, 3-, 4- = 0·0033

sind die Hydroxylgruppen weiter entfernt von der Carboxylgruppe, dieselbe ist schwächer als die Metaoxybenzoësäure, ja sogar als die Benzoësäure, offenbar weil die benachbarten Hydroxylgruppen einander beeinflussen. Sind die beiden Hydroxylgruppen weiter von einander entfernt, so tritt die verstärkende Wirkung jeder einzelnen wieder deutlich hervor:

α-Resorcylsäure (1-, 3-, 5-)	0·0091
β-Resorcylsäure (1-, 2-, 4-)	0·0515

Die beiden Hydroxylgruppen haben hier dieselbe Stellung zu einander. Die stärkere Wirkung der zum Carboxyl in der Orthostellung befindlichen kommt deutlich zum Ausdruck.

In wie hohem Maasse die Substituenten sich gegenseitig beeinflussen können, beweisen OSTWALD's Bestimmungen mit den beiden Nitrosalicylsäuren. Er erhielt für die:

Orthosäure (1-, 2-, 3-)	1·57
Parasäure (1-, 2-, 5-)	0·89

Die Nitrogruppe hat in beiden Säuren dieselbe Stellung zu der Carboxylgruppe, und doch ist ihr Einfluss wegen der verschiedenen Stellung zu der Hydroxylgruppe ein ganz verschiedener.

Die ungesättigten Säuren sind in der Regel stärker als die gesättigten mit gleichem Kohlenstoffgehalt:

Propionsäure	0·00134
Acrylsäure	0·0056
Buttersäure.	0·00149
Krotonsäure	0·00204,

nur die Tiglinsäure ist schwächer als die Valeriansäure:

Valeriansäure . . .	0·00161
Tiglinsäure	0·000957.

Bei den gesättigten Säuren bedingt die Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Phenylgruppe eine Erhöhung der Affinitätsconstante. Dasselbe ist auch bei den ungesättigten Säuren zu constatiren, wenn das Phenyl in die α-Stellung tritt:

Atropasäure 0·0143.

Die Zimmtsäure hingegen, welche die Phenylgruppe in der β-Stellung enthält, ist nicht nur schwächer als die Atropasäure, sondern auch als die Acrylsäure selber: ihr Affinitätscoëfficient beträgt nur:

0·00355.

In der Reihe der homologen zweibasischen Säuren nimmt ganz wie bei den einbasischen Säuren die Affinitätsgrösse mit steigendem Molekulargewicht ab:

Malonsäure	0·158
Bernsteinsäure . . .	0·00665
Glutarsäure	0·00475
Adipinsäure	0·00371
Pimelinsäure	0·00357
Korksäure	0·00258
Sebacinsäure	0·00234.

Wir hatten bei den einbasischen Säuren beobachtet, dass durch die Substitution eines Wasserstoffatoms durch ein Alkoholradical die Säure verstärkt wird.

Für die zweibasischen Säuren trifft diese Regel nicht mehr allgemein zu.

Bei der Malonsäure z. B. fanden OSTWALD, WALDEN (60) und BETHMANN übereinstimmend, dass die Alkoholradicale schwächend wirken. So fand WALDEN:

Malonsäure	0·163
Methylmalonsäure	0·086
Aethylmalonsäure	0·127
Propylmalonsäure	0·112
Butylmalonsäure	0·103
Benzylmalonsäure	0·154
Allylmalonsäure	0·154.

Die Methylgruppe bedingt die grösste Schwächung. Für die übrigen Alkoholradicale ist die Depression der Affinitätsconstante um so bedeutender, je grösser das Moleculargewicht des betreffenden Radicals ist. Für die disubstituirten Malonsäuren fand WALDEN:

Dimethylmalonsäure	0·076	Diallylmalonsäure	0·76
Aethylmethylmalonsäure	0·161	Benzyläthylmalonsäure	1·46
Diäthylmalonsäure	0·74	Dibenzylmalonsäure	4·1

Auch hier nimmt die Methylgruppe eine Ausnahmestellung ein, insofern sie weiter verringernd auf die Affinitätsconstante einwirkt. Sonst sind die disubstituirten Malonsäuren alle stärker als Malonsäure und zwar um so mehr, je mehr Masse in die Molekel eingeführt worden ist.

Die Bernsteinsäure zeigt ein vollkommen entgegengesetztes Verhalten: wie BETHMANN und WALDEN übereinstimmend festgestellt haben, wirkt die Substitution eines Wasserstoffatoms durch einen Alkoholrest durchaus verstärkend. So fand WALDEN, mit dessen Resultaten die von BETHMANN vollkommen übereinstimmen:

Bernsteinsäure	0·0068	Isopropylbernsteinsäure	0·0075
Methylbernsteinsäure	0·0086	Isobutylbernsteinsäure	0·00882
Aethylbernsteinsäure	0·0085	Benzylbernsteinsäure	0·0091
Propylbernsteinsäure	0·00886	Allylbernsteinsäure	0·0109

Ebenso fand BETHMANN für die substituirten Glutarsäuren:

Glutarsäure	0·00475	α-Dimethylglutarsäure	0·0053
α-Methylglutarsäure	0·0054	α-Diäthylglutarsäure	0·0055

In beiden Fällen bewirkt die Methylgruppe eine Verstärkung der Affinitäts constante, die durch den Eintritt weiterer oder kohlenstoffreicherer Alkoholreste nicht wesentlich übertroffen wird.

Eine einfache Erklärung für dieses abweichende Verhalten der Malonsäure gegenüber der Bernstein- und der Glutarsäure hat sich noch nicht auffinden lassen. Es wäre nicht undenkbar, dass die räumliche Entfernung der beiden Carboxylgruppen von einander hier eine Rolle spielt. Darauf ist auch die verschiedene Stärke der beiden von OSTWALD untersuchten Phtalsäuren zurückzuführen:

o-Phtalsäure	0·121
m-Phtalsäure	0·0287.

OSTWALD hat aus dieser Beobachtung eine interessante Folgerung bezüglich der Constitution der Maleïn- und Fumarsäure gezogen. Die Affinitätsconstanten dieser beiden Säuren betragen nach seinen Messungen:

Maleïnsäure	1·17
Fumarsäure	0·093.

Daraus war zu schliessen, dass sich die beiden Carboxylgruppen in der Maleïnsäure in geringerer räumlicher Entfernung von einander befinden als in der Fumarsäure. Bekanntlich hat Wislicenus auf Grund rein chemischer Erfahrungen dieselbe Ansicht ausgesprochen. Die Citracon- und Mesaconsäure stehen nach Wislicenus in derselben Beziehung zu einander wie die Maleïn- und die Fumarsäure. Ostwald hat dann auch in Uebereinstimmung damit gefunden, dass die Citraconsäure die stärkere der beiden Säuren ist:

Citraconsäure	0·340
Mesaconsäure	0·0790

In neuerer Zeit hat Liebermann eine der Zimmtsäure isomere Säure entdeckt, die er Isozimmtsäure nennt, und die beim Erhitzen in gewöhnliche Zimmtsäure übergeht. Die Affinitätsconstanten der beiden Säuren sind:

Zimmtsäure	0·00355
Isozimmtsäure . . .	0·0158

In der Isozimmtsäure steht daher nach den oben auseinandergesetzten Erfahrungen die Phenylgruppe näher an der Carboxylgruppe, die Isozimmtsäure befindet sich daher in der weniger begünstigsten Form.

Bezüglich des Einflusses der Substitution auf die Affinitätsgrössen der ungesättigten Säuren wäre zu bemerken, dass nach den Messungen von Walden die Mesaconsäure durch den Eintritt von Alkoholradicalen verstärkt wird:

Mesaconsäure	0·0794
Methylmesaconsäure	0·094
Aethylmesaconsäure	0·093
Isopropylmesaconsäure . . .	0·093

dagegen ist die

Aethylmaleïnsäure	0·238

schwächer als die Maleïnsäure.

So viel nun auch über die relativen Affinitätsgrössen der Säuren gearbeitet worden ist, so vereinzelt sind vorläufig die Angaben über dieselben für die Basen.

Aus der Geschwindigkeit der Verseifung des Aethylacetats erhielt Reicher (61) die folgenden Werthe:

Natronhydrat	2·307	Strontian	2·204
Kalihydrat	2·298	Baryt	2·144
Calciumhydrat	2·285	Ammoniak	2·011.

Es ergiebt sich hier also ein ähnliches Resultat wie für die starken Säuren, dass die Affinitätsgrössen der starken Basen nicht wesentlich von einander verschieden sind.

In welcher Weise die Geschwindigkeit der Verseifung von der Zusammensetzung des zu verseifenden Esters abhängt, ist schon früher hervorgehoben worden.

Lässt man zwei verschiedene Basen auf verschiedene Aether einwirken, so findet man, dass das Verhältniss der Verseifungsgeschwindigkeiten dasselbe bleibt, wie weit auch immer die absoluten Werthe von einander differiren mögen. So fand Reicher für die Verseifungsgeschwindigkeit der nachbenannten Ester durch Natronlauge bezw. durch Barythydrat:

	NaHO	BaH_2O_2	$\frac{BaH_2O_2}{NaHO}$
Methylacetat	3·493	3·516	1·007
Aethylacetat	2·307	2·144	0·929
Amylacetat.	1·645	1·660	1·009
Aethylisovalerat	0·614	0·597	0·972.

S. WALKER (62) hat eine Bestimmung der Affinitätsconstanten der Basen auf anderem Wege unternommen.

Er ging dabei von dem Gedanken aus, dass die Chlorhydrate schwacher Basen durch Wasser in Salzsäure und freie Base gespalten werden, es müsste also in der Lösung um so weniger freie Salzsäure vorhanden sein, je stärker die Base ist.

Um die Menge der freien Säure zu bestimmen, liess er die zu untersuchende Lösung katalytisch auf Methylacetat einwirken. Da die Menge der freien Säure sich bei diesem Process nicht ändert, so muss nach hergestelltem Gleichgewicht:

$$\frac{\text{Salz}}{\text{Säure} \times \text{Base}} = \text{const.}$$

sein. Das trifft nur für die schwächeren der von ihm untersuchten Basen zu, für welche er folgende Affinitätsgrössen ermittelte:

Thiazol	0·86	Asparaginsäure	0·23
Glycocoll	0.74	Acetoxym	0·161
Asparagin	0·40	Harnstoff	0·0040
Thiohydantoïn	0·248	Acetamid	0·00079

LELLMANN und GROSS (63) haben die Affinitätsgrössen einiger Basen auf folgende Weise ermittelt.

Sie setzten das Chlorhydrat der jeweilig zu untersuchenden Basis in Wechselwirkung mit einer anderen Basis und bestimmten das Theilungsverhältniss der Salzsäure zwischen den beiden Basen. Als Vergleichsbasis benützten sie mit besonderem Vortheil das Dimethylamidoazobenzol, das sogen. Buttergelb, da sich die Menge des in der Lösung vorhandenen Chlorhydrats dieser Basis leicht auf photometrischem Wege ermitteln liess. Da nach dem früher entwickelten Affinitätsgesetz:

$$kpq = k'p'q'$$

sein muss, so wird:

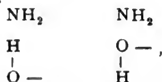
$$\alpha^2 = \frac{k'}{k} = \frac{pq}{p'q'} = \frac{\text{salzsaures Buttergelb} \times \text{Basis}}{\text{salzsaure Base} \times \text{Buttergelb}}$$

sein, je stärker also die in Untersuchung stehende Basis ist, desto kleiner wird α sein. Die genannten Autoren finden nun die folgende Reihe der nach aufsteigenden Affinitätsgrössen geordneten Basen, wobei die Affinitätsgrösse des Anilins als Einheit gewählt ist:

p-Amidobenzoësäure	0·179	o-Amidophenol	1·080
m-Chloranilin	0·307	Tetrahydrochinolin	1·170
p-Chloranilin	0·436	Pyridin	1·180
α-Naphtylamin	0·462	Dimethylanilin	1·560
β-Naphtylamin	0·605	p-Toluidin	1·58
m-Amidophenol	0·735	Chinaldin	1·68
o-Toluidin	0·861	p-Amidophenol	2·29
Anilin	1·000		

Es ergiebt sich auch hier wieder die merkwürdige Erscheinung, auf welche schon OSTWALD für die Säuren hingewiesen hat, dass substituirende Atomcomplexe je nach ihrer Stellung in der Molekel bald schwächend, bald stärkend wirken können. Das Ortho- und das Paramidophenol sind z. B. stärkere Basen als das Anilin, während das Metaderivat schwächer ist. LELLMANN und GROSS wollen das durch eine verschiedene Orientirung der Hydroxylgruppe gegen die Amidogruppe erklären, so zwar, dass in der Ortho- und der Parastellung die Hydroxyl-

gruppe der Amidogruppe das Wasserstoffatom, in der Metastellung dagegen das Sauerstoffatom zuwenden soll:



In ähnlicher Weise erklären sie auch den verschiedenen Einfluss der Methylgruppe, die ebenfalls je nach ihrer Stellung verstärkend oder schwächend wirkt: das Orthotoluidin ist eine schwächere, das Paratoluidin dagegen eine stärkere Base als das Anilin.

Die Einführung des Ringes C_2H_4 schwächt die Basicität, wie aus dem Verhältniss des Anilins zu dem Naphtylamin, sowie des Pyridins zu dem Chinolin hervorgeht; und zwar scheint bei grösserer Nähe des Ringes C_2H_4 zur Amidogruppe die Basicität stärker abzunehmen. HANS JAHN.

Vinylverbindungen.*) Vinylalkohol, C_2H_4O, $CH_2:CH\cdot OH$. Konnte nicht künstlich dargestellt werden, da bei allen Reactionen, wo er entstehen sollte, der isomere Acetaldehyd gebildet wird. Ueberhaupt scheint die Atomgruppirung $=C:CH\cdot OH$, in welcher das Hydroxyl an einem doppeltgebundenen Kohlenstoffatom hängt, sehr unbeständig zu sein und meist in freiem Zustande nicht zu existiren, sondern leicht in die beständigere Form $=CH\cdot CHO$ überzugehen.

Vinylalkohol ist wahrscheinlich stets im käuflichen Aethyläther enthalten, konnte daraus aber nicht isolirt werden. Entsteht aus diesem in geringer Menge durch den Sauerstoff der Luft im Sonnenlicht neben Wasserstoffsuperoxyd, ferner durch Oxydation mit Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Chromsäure. Kann dem Aether entzogen werden durch Behandeln mit Kalilauge, durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser, durch Phenylhydrazin, (womit unter Umwandlung der Alkoholgruppe in die Aldehydgruppe Aldehyd-phenylhydrazon, $CH_3\cdot CH:N_2H\cdot C_6H_5$, entsteht), Brom oder ein Gemisch von Quecksilberchlorid und Kaliumbicarbonat (1, 2).

Vinyl-Quecksilberoxychlorid, $C_2H_3Hg_3Cl_2O_2$, $CH_2:CHOHgOHgHgCl_2$?, scheidet sich aus, wenn ein Gemisch von 4·5 Volumen gesättigter Kaliumbicarbonatlösung und 1 Vol. gesättigter Quecksilberchloridlösung wiederholt mit neuen Mengen Aether geschüttelt wird. — Weisses, amorphes Pulver, welches an der Luft etwas Feuchtigkeit aufnimmt und sich bei 170° wie Rhodanquecksilber aufbläht. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether; vor dem Trocknen leicht löslich in Salzsäure, Salpetersäure und Cyanwasserstoff, nach dem Trocknen schwer und vollständig nur beim Kochen; löslich in Cyankalium, Schwefelcyankalium und Schwefelcyanammonium, in letzterem unter Ammoniakentwicklung. In concentrirter Schwefel-

*) 1) POLECK u. THÜMMEL, Ber. 1889, pag. 2863. 2) POLECK u. THÜMMEL, Archiv der Pharmacie 1889, pag. 961. 3) SEMMLER, Ann. 241, pag. 90. 4) MALAGUTI, Annales de chimie et de physique (3) 16, pag. 19. 5) DENARO, Gazz. chim. ital. 14, pag. 117. 6) HENRY, Ber. 1879, pag. 1838. 7) WISLICENUS, Ann. 192, pag. 106. 8) HENRY, Bull. de la soc. chim. 44, pag. 458. 9) GEUTHER, Zeitschr. f. Chem. 1871, pag. 128. 10) GODEFROY, Jahresber. 1886, pag. 1173; Compt. rend. 102, pag. 869. 11) GEUTHER u. BROCKHOFF, Journ. f. pr. Chem. N. F. 7. (1874), pag. 101; Jahresber. 1873, pag. 315. 12) PATERNÒ u. OGLIALORO, Ber. 1874, pag. 81. 13) E. FISCHER u. GEUTHER, Jahresber. 1864, pag. 316. 14) PATERNÒ u. PISATI, Ber. 1872, pag. 1054; Jahresber. 1872, pag. 303; Gazz. chim. ital. 1872, pag. 333. 15) BUSCH, Ber. 1878, pag. 445. 16) PATERNO, Ber. 1878, pag. 750. 17) SABANEJEW, Journ. d. russ. chem. Ges. 17, pag. 173. 18) GABRIEL, Ber. 1888, pag. 1049. 19) GABRIEL, Ber. 1888, pag. 2664. 20) BUCHNER u. CURTIUS, Ber. 1886, pag. 850. 21) BODE, Ann. 267, pag. 268. 22) REGNAULT, Ann. 14, pag. 28. 23) WURTZ u. FRAPOLLI, Ann. 108, pag. 223. 24) THOMSEN, Termochem. Unters. 4, pag. 97. 25) BAU-

säure selbst beim Kochen unlöslich. Beim Behandeln mit Brom entsteht Bromalhydrat oder Bromoform und Ameisensäure, mit einer Auflösung von Jod in Jodkalium Jodoform. Durch Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart von Wasser, bildet sich Thioacetaldehyd und Trithioacetaldehyd; Schwefelammonium erzeugt Acetamid. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat oder Chromsäure konnte neben Kohlensäure und Ameisensäure als Hauptprodukt Essigsäure nachgewiesen werden (1, 2). Wird Vinylquecksilberoxychlorid anhaltend mit Kalilauge gekocht, so entsteht:

1. $C_2HHg_2OCl_2$, $HC\vdots CHgOHgCl_2$?, welches in Kalilauge löslich ist und durch Salpetersäure als voluminöses, amorphes, in Salz- und Salpetersäure, Ammoniak und Alkalicarbonaten unlösliches Pulver gefällt wird; nicht explosiv (1, 2).

2. $C_2H_5Hg_4O_4$, $HC\vdots CHgHg(OH)_2\cdot Hg_2(OH)_2$?, das sich als dunkel graugrüner Niederschlag ausscheidet. Auf ca. 160° erhitzt, explodirt die Verbindung heftig, durch Schlag nicht. Löst sich in concentrirter Essigsäure beim Kochen fast vollständig und liefert beim Abdampfen einen Krystallbrei von



$$HC\vdots CHgHg(C_2H_3O_2)_2\cdot Hg_2(C_2H_3O_2)_2.$$

Zersetzt sich bei 100°; explodirt nicht. Unlöslich in Alkohol, Aether und Säuren ausser concentrirter Essigsäure. Wird durch Kochen mit Wasser zerlegt; durch Kalilauge entsteht wieder die vorher beschriebene explosive, schwarze Verbindung (1, 2).

Vinyläther, C_4H_6O, $(CH_2:CH)_2O$. Entsteht aus Vinylsulfid und trockenem Silberoxyd. Farblose, bei 39° siedende Flüssigkeit (3).

Perchlorvinyläther, C_4Cl_6O, $(CCl_2:CCl)_2O$. 16 Thle. Perchloräther, $(C_2Cl_5)_2O$, werden mit einer Lösung von 50 Thln. K_2S in 200 Thln. 95proc. Alkohol gekocht. — Flüssigkeit vom Siedep. 210°. Spec. Gew. = 1·652 bei 21°. Verbindet sich im Sonnenlicht mit Chlor zu Perchloräther, mit Brom zu einem bei 96° schmelzenden Bromid, $C_4Cl_6Br_4O$ (4).

Dichlorvinylmethyläther, $C_3H_4Cl_2O$, $CCl_2:CH\cdot O\cdot CH_3$. Entsteht bei längerem Kochen von Trichloräthylen, $CHCl:CCl_2$, mit Natriummethylat. Flüssigkeit; Siedep. 109—110°; spec. Gew. = 1·2934 bei 0°, = 1·1574 bei 100°. Zersetzt sich an der Luft. Zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Methylalkohol und Dichloracetaldehyd (5).

Trichlorvinylmethyläther, $C_3H_3Cl_3O$, $CCl_2:CCl\cdot O\cdot CH_3$. Flüssigkeit, welche durch den Sauerstoff der Luft zersetzt wird unter Bildung von Oxalsäure (6).

Vinyläthyläther, C_4H_8O, $CH_2:CH\cdot O\cdot C_2H_5$. Durch Einwirkung von Natrium auf Monochloracetal bei 130—140° (7); aus Jodäthyläther, $CH_2J\cdot CH_2\cdot O\cdot C_2H_5$, und Natriumäthylat (8). — Farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, gleichzeitig an Aethyläther, Aethylen und Allylverbindungen erinnerndem Geruch, welche bei 35·5° siedet. Spec. Gew. = 0·7625.

MANN, Ann. 163, pag. 308. 26) REGNAULT, Ann. 15, pag 69. 27) GUSTAVSON, Ber. 1874, pag. 731. 28) GUSTAVSON, Journ. d. russ. chem. Ges. 6, pag. 164. 29) REGNAULT, Ann. 15, pag. 63. 30) BEILSTEIN, Jahresber. 1861, pag. 609. 31) GLÖCKNER, Ann. Suppl. 7, pag. 109. 32) SEMENOFF, Jahresber. 1864, pag. 480. 33) ANSCHÜTZ, Ann. 221, pag. 141. 34) SAWITSCH, Ann. 119, pag. 185. 35) MIASNIKOFF, Ann. 118, pag. 330. 36) MIASNIKOFF, Ann. 115, pag. 329. 37) GLINSKY, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 675. 38) KUTSCHEROFF, Ber. 1881, pag. 1532. 39) ZEISEL, Ann. 191, pag. 371. 40) GAGARIN, Journ. d. russ. chem. Ges. 6, pag. 204. 41) DEMOLE, Ber. 1876, pag. 49. 42) FORCRAND, Ann. chim. (5) 28, pag. 31. 43) HOFMANN, Ann. Suppl. 1, pag. 313. 44) HOFMANN, Ann. Suppl. 1, pag. 173. 45) WAGNER, Journ. d. russ. chem. Ges. 16, pag. 319. 46) WAGNER, Ber. 1888, pag. 3348. 47) CAVENTOU, Ann. 127, pag. 93. 48) CAVENTOU, Ber. 1873, pag. 70. 49) HENNINGER, Ann. chem. (6) 7, pag. 216. 50) CIAMICIAN u. MAGNAGHI, Ber. 1886, pag. 569. 51) GRINER, Ann. chem. (6) 26, pag. 367.

Wenig löslich in Wasser. Verbindet sich unter Entflammung mit Chlor; bei sorgfältiger Abkühlung und Verdünnung des Cl durch CO_2 entsteht Dichloräther; vereinigt sich mit Brom in Schwefelkohlenstoff- oder Chloroformlösung zu Dibromäther. Selbst geringe Mengen Jod erzeugen fast ausschliesslich polymere Verbindungen. Verdünnte Schwefelsäure spaltet den Aether glatt in Aldehyd und Alkohol; dieselbe Umwandlung wird auch durch Wasser langsam bewirkt (7).

Chlorvinyläthyläther, C_4H_7ClO.

1. $CH_2:CCl\cdot O\cdot C_2H_5$. Alkoholfreies Natriumalkoholat wird mit der berechneten Menge Trichloräthan, $CH_3\cdot CCl_3$, und wasserfreiem Aether 12 Stunden im Rohr auf 100—120° erhitzt. Der Röhreninhalt wird mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet, worauf die leicht flüchtigen Bestandtheile auf dem Wasserbade abdestillirt werden. Der Rückstand, welcher zum grössten Theil aus Chlorvinyläthyläther und dem bei 142° siedenden Orthoessigsäureester, $CH_3\cdot C(OC_2H_5)_3$, besteht, wird durch mehrfache Destillation in seine Bestandtheile zerlegt.

Farblose, bei 122—123° siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Spec. Gew. = 1·02 bei 22° (9).

2. $CHCl:CH\cdot O\cdot C_2H_5$. Entsteht durch Einwirkung von Wasser und Zinkstaub, welcher durch Eintauchen in Kupfersulfatlösung mit Kupfer überzogen ist, auf die durch Einleiten von Chlor in eine Mischung von Kaliumdichromat und Alkohol erhaltene Verbindung $C_6H_{12}Cl_2O_3$.

Farblose, bewegliche Flüssigkeit von süsslich durchdringendem Geruch, welche bei 123° siedet. Spec. Gew. = 1·0361 bei 19°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Durch Absorption von Brom entsteht Monochlordibromdiäthyläther, $CHClBr\cdot CHBr\cdot O\cdot C_2H_5$, von Chlor Trichloräther, $CHCl_2\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$, durch Chlorwasserstoffgas Dichloräther, $CH_2Cl\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$. — Kochende Salpetersäure oxydirt zu Essigsäure und Monochloressigsäure. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird unter Spiegelbildung reducirt. Verwandelt sich an feuchter Luft allmählich in eine feste, glasartige Masse: $(C_4H_7ClO)_3\cdot H_2O$ (10).

Dichlorvinyläthyläther, $C_4H_6Cl_2O$.

1. $CHCl:CCl\cdot O\cdot C_2H_5$. Aus Tetrachloräthan, $CH_2Cl\cdot CCl_3$, und Natriumalkoholat (11) oder aus Trichloräthylen und alkoholischem Kali (12). Farblose Flüssigkeit von scharfem, aromatischem Geruch, welche bei 128·2° (corr.) siedet spec. Gew. = 1·08 bei 10°. Kann mit Wasser, ohne Veränderung zu erleiden, gewaschen werden; wird es damit im Rohr auf 180° erhitzt, so tritt Zerfall ein in Salzsäure, Chloräthyl und Glycolsäure. Durch überschüssiges Natriumalkoholat entsteht äthoxylessigsaures Natrium, $C_2H_5\cdot O\cdot CH_2\cdot CO_2Na$.

2. $CCl_2:CH\cdot O\cdot C_2H_5$. Entsteht aus Trichloräther, $CHCl_2\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$, bei Einwirkung kochender, wässriger, 50proc. Kalilauge. Flüssigkeit vom Siedep. 145°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether; reducirt ammoniakalische Silberlösung. Vereinigt sich mit Brom; liefert mit Chlor Tetrachloräther, $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$ (10).

Trichlorvinyläthyläther, $C_4H_5Cl_3O$, $CCl_2:CCl\cdot O\cdot C_2H_5$. Aus Perchloräthylen und Natriumalkoholat (11, 13); aus Tetrachloräther, $CCl_3\cdot CHCl\cdot O\cdot C_2H_5$, bei Behandlung mit 10proc. alkoholischem Kali (14, 15, 16, 6) oder 50proc. wässriger Kalilauge (10).

Aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei 154—156° (15), gegen 160° (10), unter 755 Millim. Druck bei 154·8° siedet (14, 16). Spec. Gew. = 1·3725

bei 0°, = 1·2354 bei 99·9° (14), = 1·3322 bei 19° (10). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Vereinigt sich mit Brom zu $CCl_2Br\cdot CClBr\cdot O\cdot C_2H_5$ (15, 16), mit Chlor zu Pentachloräther, $CCl_3\cdot CCl_2\cdot O\cdot C_2H_5$ (15, 10). Geht durch überschüssiges Natriumalkoholat in Dichloressigsäureester und diäthoxylglyoxylsaures Natrium, $CH(OC_2H_5)_2\cdot CO_2Na$, über (11).

Dibromvinyläthyläther, $C_4H_6Br_2O$, $CHBr:CBr\cdot O\cdot C_2H_5$ (?). In eine Lösung von 65 Grm. KOH in 180 Cbcm. 96proc. Alkohols lässt man im Verlauf von 5--7 Stunden 75 Grm. Acetylendibromid, CHBr:CHBr, tropfen. Flüssigkeit, welche unter 747 Millim. Druck bei 170—172° siedet. Unlöslich in Wasser. Ergiebt mit Brom ein krystallisirtes Additionsprodukt (17).

Vinylchlorid, C_2H_3Cl, $CH_2:CHCl$. Wird gebildet aus Aethylenchlorid (22) und Aethylidenchlorid (23) durch Einwirkung von alkoholischem Kali.

Darstellung: Eine Mischung von Aethylenchlorid und alkoholischem Kali lässt man so lange stehen, bis sich der Niederschlag von Chlorkalium nicht mehr zu vermehren scheint, was ungefähr nach 4 Tagen eintritt. Wird nun im Wasserbade erwärmt, so beginnt bei 20 bis 25° eine reichliche Gasentwicklung (22).

Gas, welches mit leuchtender, grüngesäumter Flamme brennt und sich in der Kältemischung zu einer bei — 18 bis — 15° siedenden Flüssigkeit verdichtet. Löslich in Weingeist und Aether, kaum in Wasser. Verbrennungswärme (bei 18°) = 286·160 Cal. (24). Alkoholisches Ammoniak reagirt bei 150° und liefert Aethylendiamin.

Unter dem Einfluss der Sonne (langsamer bei zerstreutem Tageslicht) geht Vinylchlorid in einen polymeren Körper über. Geruchlose, zähe, nicht krystallinische Masse von blendend weisser Farbe. In allen Lösungsmitteln schwer oder gar nicht löslich. Säuren sind ohne Einwirkung; wird durch alkoholisches Kali oder Wasser bei hoher Temperatur langsam zerlegt. Ueber 130° erhitzt, schmilzt die Verbindung unter Zersetzung. Spec. Gew. = 1·406 (25).

Vinylbromid, C_2H_3Br, $CH_2:CHBr$. Entsteht aus Aethylenbromid (29) oder Aethylidenbromid (30) und alkoholischem Kali.

Darstellung. 1. Zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 16 Thln. Kalihydrat in 80 Thln. Alkohol werden 46 Thle. Aethylenbromid mit einem Male hinzugesetzt, worauf die Kältemischung entfernt wird (31).

2. Man übergiesst Aethylenbromid mit wässriger Kalilauge und lässt tropfenweise so lange Alkohol zufliessen, bis die beiden Schichten verschwunden sind. Das gebildete Vinylbromid wird durch Erwärmen auf 40—50° abdestillirt (32).

Leicht bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit, deren Siedepunkt unter 750 Millim. Druck bei 16° liegt. Spec. Gew. = 1·5286 bei 11°/4°, = 1·5167 bei 14°/4° (33). Mit Natriumisoamylat, $C_5H_{11}ONa$, eine Stunde auf 100° erhitzt (34), oder wenn seine Dämpfe durch heisse, alkoholische Aetzkalilösung geleitet werden (35), zerfällt es in HBr und Acetylen. Durch Einwirkung von essigsaurem Kalium in alkoholischer Lösung bei 150—170° glaubt Miasnikoff (36) Vinylacetat, $C_2H_3O_2\cdot C_2H_3$, erhalten zu haben (38). Silberacetat ist bei 100° ohne Einwirkung; Quecksilberacetat erzeugt bei dieser Temperatur Aldehyd (37). Setzt sich mit Cyankalium und Cyansilber auch beim längeren Erwärmen nicht um (25). — Beim Erhitzen von Vinylbromid, für sich oder mit Wasser, auf 160—180° entstehen nicht näher untersuchte amorphe Condensationsprodukte; Wasser und Bleioxyd oder Wasser und Kaliumacetat bewirken bei 160° Spaltung in HBr und Acetylen. Durch Chromsäure entstehen geringe Mengen Oxalsäure, durch Chromsäuremischung Spuren von Essigsäure; Kalium-

permanganat wirkt in saurer Lösung leichter ein und erzeugt Ameisensäure (keine Essigsäure) (38). — Wird von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen; die Lösung giebt beim Destilliren mit Wasser Crotonaldehyd (39). — Verbindet sich mit rauchender Salzsäure zu Aethylidenchlorobromid, $CH_3 \cdot CHBrCl$; mit bei 6° gesättigter Bromwasserstoffsäure zu Aethylenbromid; wird dieselbe vorher mit ½ Vol. Wasser verdünnt, so entsteht Aethylidenbromid. Bei 4° gesättigte Jodwasserstoffsäure verbindet sich mit Vinylbromid in der Kälte zu Aethylidenbromojodid, $CH_3 \cdot CHBrJ$, bei 100° entstehen daneben Aethylenbromojodid, $CH_2Br \cdot CH_2J$, Aethylidenjodid u. s. w. (40). — Durch Einwirkung einer 7—8proc. Lösung von BrOH bei 0° entsteht ein Gemisch von $CHBr_2 \cdot CH_2Br$, Glycoldibromhydrin, $CHBr_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, und $C_2H_7O_3Br$ (41).

Durch Sonnenlicht wird Vinylbromid in eine polymere Modifikation umgewandelt. Spuren von Jod verhindern die Polymerisation. Weisse, entweder porcellanartig undurchsichtige oder durchsichtige glasartige Masse, welche in Wasser, Alkohol und Aether vollständig unlöslich ist und nur von kochendem Chloroform oder Benzol in geringer Menge aufgenommen wird. Spec. Gew. = 2·075. Zersetzt sich über 125—130°. Selbst bei längerem Kochen mit concentrirter alkoholischer Kalilösung wird kein Brom abgespalten; erst bei 12stündigem Erhitzen damit auf 140—150° wird es vollständig zerlegt; ebenso, wenn es 15 Stunden mit Wasser auf 180—200° erwärmt wird. Von Säuren wird es wenig angegriffen. Lässt sich nicht wieder in die ursprüngliche Verbindung umwandeln (25).

$C_2H_3Br \cdot 2H_2S \cdot 23H_2O$. Aus Vinylbromid und Schwefelwasserstoff. Reguläre Octaëder (42).

Vinyljodid, C_2H_3J; $CH_2{:}CHJ$. Aus Aethylenjodid (26, 25) oder Aethylidenjodid und alkoholischem Kali.

Darstellung; 1·5 Thle. Aethylidenjodid werden mit einer Lösung von 1 Thl. KOH in 50 Thln. 90proc. Alkohol gekocht; es entweicht viel Acetylen. Das entstandene Jodvinyl wird im Destillat durch Wasser gefällt (28).

2. 30 Grm. Aethylenjodid werden mit einer Lösung von 20 Grm. Kalihydrat in 400 Grm. Alkohol übergossen und im verschlossenen Kolben unter öfterem Umschütteln mehrere Tage im Dunkeln stehen gelassen. Nach drei Tagen wird im Wasserbade abdestillirt und das Destillat mit Wasser versetzt. Ausbeute 3 Grm. (25).

Schwere, ölige Flüssigkeit. Siedep. 56°. Spec. Gew. bei 0° = 2·09.

Vinylsulfid, C_4H_6S, $(CH_2{:}CH)_2S$. Das ätherische Oel des Bärlauchs (*Allium ursinum*, L.) besteht der Hauptmenge nach aus Vinylsulfid; daneben findet sich Vinylpolysulfid, ferner in ganz geringer Menge ein Mercaptan und ein Aldehyd (3).

Darstellung: Sämmtliche Theile der Pflanze werden einer Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen. Das dunkelbraune, trockene Rohöl lässt man ca. 8 Tage mit Kaliumstückchen stehen (um die Vinylpolysulfide in Vinylsulfid überzuführen), filtrirt schnell durch ein bei 100° getrocknetes Filter und bringt in das rubinrothe Filtrat abermals Stückchen metallischen Kaliums. Nach drei Tagen wird abfiltrirt und das Oel der Destillation unterworfen, wobei Vinylsulfid zwischen 99 und 103° übergeht (3).

Unangenehm ätherisch riechendes Oel, welches bei ca. 101° siedet; spec. Gew. 0·9125; wenig löslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Concentrirte Schwefelsäure zerstört es; Alkalien sind ohne Einwirkung. Feuchtes Silberoxyd erzeugt Acetaldehyd, welcher weiter zu Essigsäure oxydirt wird; trockenes Silberoxyd bildet Vinyläther. Halogenwasserstoffsäuren und die Halogene werden von Vinylsulfid absorbirt. Bei der Oxydation

mit Salpetersäure, Kaliumpermanganat und Chromsäurelösung entstehen Kohlensäure, Oxalsäure und Schwefelsäure (3).


$C_8H_{12}Cl_4Hg_2S_2$, $2C_2H_3Cl \cdot HgCl_2 \cdot (C_2H_3)_2S \cdot HgS$.

Eine alkoholische Lösung von Vinylsulfid wird mit alkoholischer Sublimatlösung vermischt und der auf Zusatz von Wasser gefällte Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser mehrfach mit Alkohol ausgekocht. Aus der erkalteten alkoholischen Lösung fällt Wasser mikroskopische, prismatische Krystalle, welche bei 91° schmelzen. Löslich in Alkohol und Aether. Beim Zusammenreiben mit Rhodankalium bildet sich Vinylsenföl, welches sich durch seinen stechenden Geruch zu erkennen giebt (3).


$C_{12}H_{18}Cl_8Pt_2S_3$, $4C_2H_3Cl \cdot PtCl_4 \cdot (C_2H_3)_2S \cdot PtS_2$.

Vinylsulfid, welches mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt ist, wird mit einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid im Ueberschuss versetzt und hierauf vorsichtig Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt. Es scheidet sich nach einiger Zeit ein feurig gelbes Pulver ab, welches mehrere Male mit warmem Alkohol ausgezogen und mit Wasser gewaschen wird. Unlöslich in allen Lösungsmitteln. Siedep. 93°; höher erhitzt tritt Zersetzung ein. Durch Schwefelammonium entsteht eine dunkelbraune Verbindung, $(C_2H_3)_2S \cdot PtS_2$ (3).

$(C_2H_3)_2S \cdot 2AgNO_3$. Fällt als schweres, weisses Pulver auf Zusatz einer alkoholischen Silbernitratlösung zu einer gleichen Lösung von Vinylsulfid. Schmp. 87° (3).

Bromid, $(C_2H_3Br_2)_2SBr_2$. Bildet sich aus Vinylsulfid und der berechneten Menge Brom. — Farbloses, dickflüssiges Oel, welches bei ca. 195° unter theilweiser Zersetzung siedet (3).

Vinylamin, C_2H_5N, $CH_2{:}CH \cdot NH_2$. Entsteht aus Bromäthylaminbromhydrat durch Einwirkung von Silberoxyd oder Kalilauge.

Darstellung: 1. Feuchtes Silberoxyd — aus 17·5 Grm. Silbernitrat hergestellt — wird in einem Kolben mit ca. 100 Cbcm. Wasser aufgeschlämmt und hierzu allmählich eine Lösung von 10·25 Grm. Bromäthylaminbromhydrat in etwa 50 Cbcm. Wasser gegossen. Nach dem Durchschütteln wird der Kolbeninhalt durch Einleiten von Wasserdampf destillirt, und die erste Menge von 50 Cbcm., welche den Haupttheil der Base enthält, gesondert aufgefangen (18).

2. Eine kalte Lösung von 2·05 Grm. Bromäthylaminbromhydrat in 10 Cbcm. Wasser versetzt man mit 10 Cbcm. Normalkalilauge und erwärmt in einem verschlossenen Kolben 10 Minuten auf 45—48°. Nach dem Uebersättigen mit Alkali wird so lange destillirt, als eine Probe auf Zusatz von 1 proc. Pikrinsäurelösung keine Fällung giebt (19).

Nur in wässriger Lösung bekannt, welche stark alkalisch reagirt. Die Base zerlegt sich in wässriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur. Wird die mit Salzsäure neutralisirte Lösung eingedampft, so entsteht das Chlorhydrat der Base, $C_4H_8O(NH_2)_2$, s. u. Beim Abdampfen mit stark überschüssiger HCl, HBr, HJ bilden sich die Salze $CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$; $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr$; $CH_2J \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HJ$. Durch Verdunsten einer mit Schwefelsäure übersättigten Lösung entsteht $C_2H_7NSO_4$ s. u.; unter gleichen Bedingungen mit Salpetersäure Oxäthylaminnitrat: $CH_2 \cdot OH \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HNO_3$. Wird eine Lösung von Vinylamin mit wässriger oder gasförmiger, schwefliger Säure übersättigt, so bleibt qeim Verdampfen Taurin, $CH_2 \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$, zurück. Mit Nessler's Reagens versetzt, giebt salzsaure Vinylaminlösung eine gelblichweisse pulvrige Fällung. — Vinylaminchlorhydrat zeigt stark toxische Eigenschaften (18, 19).

Platindoppelsalz, $(C_2H_5N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Die salzsaure Lösung der Base wird nach Zusatz von Platinchlorid bei 50—60° auf ein kleines Volumen eingedampft oder mit absolutem Alkohol bis zur eintretenden Trübung vermischt. — Kleine Krystalle; sehr leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (18).

Goldsalz. Goldgelbe, flache Nadeln oder Tafeln, welche leicht in Wasser löslich sind. Zerfällt beim Kochen mit Wasser (18).

Vinylaminwismuthjodid, $3(C_2H_5N\cdot HJ)\cdot 2BiJ_3$. Fällt auf Zusatz von Jodwismuthjodkaliumlösung zu einer verdünnten, sehr stark mit Salzsäure übersättigten Vinylaminlösung in feurigrothen, glänzenden, regelmässig sechsseitigen Blättchen aus. Bildet nach dem Auswaschen mit salzsäurehaltigem, dann reinem Wasser bei 90° getrocknet, ein schimmerndes, granatrothes Pulver. In Wasser und verdünnten Säuren unlöslich (18).

Pikrat, $(CH_2{:}CH\cdot NH_2)C_6H_3N_3O_7$. Schwach gelblich gefärbte, prismatische oder tafelförmige, rhombische Krystalle. Leicht löslich in lauwarmem Wasser. Schmilzt unter vorangehender Sinterung bei 142° zu einem blasigen, rothgelben Glase (18).

$C_4H_8O(NH_2)_2$. Das Chlorhydrat bleibt als farbloser, zäher Syrup zurück, wenn die mit Salzsäure neutralisirte Lösung des Vinylamins auf dem Wasserbade, oder bei 50° im Vacuum selbst bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum concentrirt wird. — Platin- und Goldsalz: schwer lösliche, gelbe resp. gelbbraune, pulvrig-amorphe Fällungen.

Pikrat, $C_4H_{12}N_2O\cdot 2C_6H_3N_3O_7$; citronengelber, pulvriger, undeutlich krystallinischer Niederschlag; löslich in viel kochendem Wasser; erweicht gegen 180° und schmilzt bei 195 bis 200° (18).

$C_2H_7N\cdot SO_4$, $NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot SO_3H$. Man dampft mit Schwefelsäure übersättigte Vinylaminlösung auf dem Wasserbade ein; wird der hinterbleibende Syrup mit wenigen Tropfen warmen Wassers aufgenommen, so scheiden sich wasserklare Rhomboëder ab, welche oberhalb 230° allmählich zusawmensintern und unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Wasser. Durch Jodwismuthjodkalium oder Bariumchlorid entstehen keine Fällungen (18, 19).

Dijodvinylamin, $C_2H_3J_2N$, $CJ_2{:}CH\cdot NH_2$. Entsteht aus Diazoxyakrylsäureäthylester, $CN_2 = C(OH)\cdot COOC_2H_5$, durch Einwirkung von Jod und Ammoniak.

Darstellung: Zur Gewinnung des Diazoxyakrylsäureesters versetzt man gequollene Gelatine mit absolutem Alkohol und leitet in die auf dem Wasserbade erwärmte Flüssigkeit 20 Stunden Salzsäuregas, wobei die Gelatine vollständig in Lösung geht. Der Alkohol wird abdestillirt und der zurückbleibende dicke, braune Syrup zur Entfernung überschüssiger Salzsäure mehrere Wochen über Kalk stehen gelassen, sodann in kleinen Portionen in concentrirter wässriger Lösung mit Natriumnitrit behandelt. Die Diazoverbindung wird mit Aether ausgeschüttelt, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und siedet dann nach dem Trocknen unter 150 Millim. Druck bei 110—112°. Ausbeute: Aus 400 Grm. Gelatine 150 Grm. Diazoverbindung. Zur Ueberführung der letzteren in Dijodvinylamin wird ein Gemisch von 1 Vol. Diazoverbindung und 3 Vol. Aether tropfenweise mit einer ätherischen Jodlösung versetzt, bis die hellgelbe Farbe in Roth umschlägt. Ueberschichtet man das nach dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel in der Kälte mit 2 Vol. concentrirtem wässrigem Ammoniak, so ist es nach 24 Stunden zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden kann (20).

Schwach gelb gefärbte, kleine Prismen, welche bei 175° Joddämpfe abgeben und bei 192° unter völliger Zersetzung schmelzen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Aether, leichter in kochendem Wasser oder heissem Alkohol. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wird von concentrirter Schwefelsäure aufgenommen, durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Während es durch kochende Salzsäure schwierig angegriffen wird, spaltet 33proc. Kalilauge schon in der Kälte Ammoniak ab (20).

Trimethylvinylammoniumhydrat, Neurin, $C_2H_3\cdot N\cdot(CH_3)_3\cdot OH$. Vergl. d. Handwörterbuch Bd. VII, pag 233.

Nachtrag.

Platinsalz, $[C_2H_3\cdot N\cdot(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4$. In kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Siedep. 213—214° (21).

Trimethylvinylammoniumbromid, $C_2H_3\cdot N\cdot(CH_3)_3\cdot Br$. Die wässrige Lösung von Trimethylvinylammoniumhydroxyd (erhalten durch Einwirkung von Silberoxyd auf Trimethylaminäthylenbromid, $C_2H_4Br\cdot N\cdot(CH_3)_3\cdot Br$), wird mit Bromwasserstoffsäure gesättigt. Der nach dem Verdunsten bleibende Rückstand wird einige Male aus wenig heissem Alkohol um-

krystallisirt. Warzen; stark hygroskopisch. Wird aus alkoholischer Lösung durch Aether gefällt. Schmelzp. 193° (21).

Trimethylvinylammoniumjodid, $C_2H_3 \cdot N \cdot (CH_3)_3 \cdot J$. Dargestellt und gereinigt wie das Bromid.

Farblose, luftbeständige Krystallnadeln, welche in Wasser leicht, in kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol leicht löslich sind; färben sich bei 180° gelb und schmelzen bei 196° (21).

Trimethylvinylammoniumbromid und Trimethylvinylammoniumchlorid vereinigen sich mit Brom zu Dibromäthyl-Trimethylammoniumbromid, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot N(CH_3)_3 \cdot Br$. Aus Trimethylvinylammoniumchlorid und unterchloriger Säure entsteht Monochloroxäthyl-Trimethylammoniumchlorid, $CH_2 \cdot OH \cdot CHCl \cdot N(CH_3)_3Cl$ oder $CH_2Cl \cdot CH \cdot OH \cdot N(CH_3)_3 \cdot Cl$ (21).

Bromvinyltrimethylammoniumbromid, $C_5H_{11}NBr_2$, $CHBr:CH \cdot N(CH_3)_3Br$.

Dibromäthyltrimethylammoniumbromid wird in absolutem Alkohol gelöst und hierzu so viel alkoholische Kalilauge gefügt, dass auf 1 Mol. des Salzes 1 Mol. Kaliumhydroxyd kommt. Nachdem vom ausgeschiedenen Bromkalium abfiltrirt ist, wird eingedampft und der Rückstand mehrfach mit warmem Alkohol ausgezogen. Beim Ueberschichten mit Aether scheiden sich farblose, seidenglänzende Blättchen aus, welche in Alkohol und Wasser leicht löslich sind. Schmelzp. 146—147°.

Durch Einwirkung von Brom entsteht Tribromäthyltrimethylammoniumbromid, $CHBr_2 \cdot CHBr \cdot N(CH_3)_3Br$, durch alkoholische Kalilauge Acetenyltrimethylammoniumhydroxyd, $CH:C \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ (21).

Platinsalz, $[C_2H_2Br \cdot N \cdot (CH_3)_3Cl]_2PtCl_4$. Krystallisirt aus Wasser in grossen Säulen, welche bei 202° schmelzen (21).

Goldsalz, $C_2H_2Br \cdot N \cdot (CH_3)_3Cl \cdot AuCl_3$. Krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in goldgelben, glänzenden Prismen, welche bei 223° schmelzen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (21).

Vinyltriäthylarsoniol, $C_8H_{19}AsO$, $C_2H_3 \cdot As(C_2H_5)_3 \cdot OH$. Entsteht aus Bromäthyltriäthylarsoniumbromid, $C_2H_4BrAs(C_2H_5)_3Br$, (cf. d. Handwörterbuch Bd. I, pag. 103) und überschüssigem Silberoxyd (43).

Platinsalz, $[C_2H_3 \cdot As \cdot (C_2H_5)_3Cl]_2PtCl_4$. In Wasser ziemlich leicht lösliche Octaëder (43).

Goldsalz, $C_2H_3 \cdot As(C_2H_5)_3Cl \cdot AuCl_3$. Gelber, schwer löslicher, schwach krystallinischer Niederschlag (43).

Vinyltriäthylphosphoniol, $C_8H_{19}PO$, $C_2H_3 \cdot P \cdot (C_2H_5)_3 \cdot OH$. Das Acetat entsteht aus Bromäthyltriäthylphosphoniumbromid, $C_2H_4Br \cdot P \cdot (C_2H_5)_3Br$, (cf. d. Handwörterbuch Bd. I, pag. 101) durch Einwirkung von Silberacetat und Wasser oder Alkohol bei 100°. — Scheint sich auch aus $C_2H_4OH \cdot P \cdot (C_2H_5)_3OH$ und $C_2H_4Br \cdot P \cdot (C_2H_5)_3Br$ beim Erwärmen zu bilden. Aus $C_2H_4Br \cdot P \cdot (C_2H_5)_3Br$ und Silberoxyd entsteht nur die Aethoxylbase $C_2H_4 \cdot OH \cdot P \cdot (C_2H_5)_3 \cdot OH$ (44).

Platinsalz, $[C_2H_3 \cdot P \cdot (C_2H_5)_3Cl]_2PtCl_4$, Octaëder (44).

Vinyläthylcarbinol, $C_5H_{10}O$, $CH_2:CH \cdot CH \cdot OH \cdot C_2H_5$. Wird erhalten, wenn die durch Zusammenbringen von Akroleïn und Zinkäthyl gebildete Verbindung nach einiger Zeit mit Wasser zerlegt wird. Nach Allylalkohol riechende Flüssigkeit, welche bei 114—114·5° siedet. Spec. Gew. = 0·856 bei 0°, = 0·840 bei 19·5°. Vereinigt sich mit Brom zu einem unbeständigen Bromid, $C_5H_{10}Br_2O$ (45). — Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht Pentenylglycerin, $C_2H_5 \cdot CH \cdot OH \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2 \cdot OH$; gleichzeitig wurden neben Propionaldehyd und Vinyläthylketon (?) Ameisensäure, Propionsäure, Propionylameisensäure und Oxalsäure nachgewiesen (46).

Vinyläthylen. Pyrrolylen, C_4H_6, $CH_2:CH\cdot CH:CH_2$. Vergl. d. Handwörterbuch Bd. IX, pag. 49.

Entsteht ausserdem, wenn Fuselöldampf durch eine rothglühende Röhre geleitet wird (47); findet sich im comprimirten Leuchtgas (48). Aus Erythrit bei 6stündigem Kochen mit 2½ Thln. Ameisensäure (spec. Gew. 1·185) und darauf folgender Destillation (49, 50).

Leicht bewegliche, farblose, ausserordentlich flüchtige Flüssigkeit.

Divinylglycol, $C_6H_{10}O_2$, $CH_2:CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH:CH_2$.

Darstellung: In eine Lösung von 200 Grm. Acroleïn in 800 Grm. Eiswasser bringt man 250 Grm. Zinkstreifen, welche durch Eintauchen in eine 2proc. Kupfersulfatlösung mit Kupfer überzogen sind und lässt unter Abkühlung in kleinen Portionen 350 Grm. Essigsäure hinzufliessen. Nachdem das Gemisch 12 Stunden gestanden hat, wird filtrirt und das Filtrat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des letzteren wird der Rückstand mit kohlensaurem Kalium behandelt, dann von neuem mit Aether 5—6 Mal ausgeschüttelt (51).

Farblose Flüssigkeit von süsslichem Geruch, welche unter gewöhnlichem Druck fast unzersetzt bei 197—198°, unter 10 Millim. Druck bei 101—102° siedet. Spec. Gew. = 1·0169 bei 0°. Erstarrt nicht bei —60°. — Mit einem Ueberschuss an Essigsäureanhydrid 5 Stunden auf 150° erhitzt, entsteht die Diacetylverbindung $C_{10}H_{14}O_4$, eine unter 40 Millim. Druck bei 128—129° siedende farblose Flüssigkeit. — Vereinigt sich bei 0° mit unterchloriger Säure zu einem Dichlorhydrin, $C_6H_8(OH)_4Cl_2$; Krystalle (aus Wasser), welche bei 204—206° unter HCl-Abspaltung schmelzen. — Werden die auf —15° abgekühlten Lösungen von 3 Thln. Divinylglycol in 10 Thln. Chloroform und 8 Thln. Brom in dem doppelten Volumen Chloroform vermischt, so bilden sich zwei isomere Tetrabromide, $C_6H_{10}O_2Br_4$, welche durch Benzol getrennt werden können.

α-Derivat: Nadeln (aus Benzol). Schmp. 174° (51).

β-Derivat: Feine Nadeln, welche in kaltem Benzol löslich sind. Schmp. 98—99°. Verliert schon unter 100° Bromwasserstoffsäure (51).

Divinyldibromäthan, $C_6H_8Br_2$, $CH_2:CH\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH:CH_2$. Entsteht beim Eintragen von 50 Grm. Divinylglycol in 200 Grm. Phosphortribromid bei 0°; die erkaltete Masse wird mit Eiswasser, Lauge und gewöhnlichem Wasser gewaschen, schliesslich aus Aether umkrystallisirt. — Trikline Prismen, welche bei 84·5—85° schmelzen. Liefert in Chloroform gelöst mit Brom bei —15° zwei isomere Dibromide, $C_6H_8Br_4$, welche durch Krystallisation aus Chloroform getrennt werden können (51).

α-Derivat: Prismen. Schmp. 112°.

β-Derivat. Entsteht in geringer Menge (ca. 7§). Prismen. Schmp. 108—109°.

Divinylglycoldiäthyläther, $C_{10}H_{18}O_2$, $CH_2:CH\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CH(OC_2H_5)\cdot CH:CH_2$. Bildet sich aus Divinyldibromäthan bei einstündigem Erwärmen mit concentrirtem alkoholischem Kali; die Mischung wird in Wasser gegossen, durch Kohlensäure gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. — Farblose Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Druck bei 224—226° unter 10 Miliim. Druck bei 111—113° siedet. Spec. Gew. bei 0° = 0·911 (51). J. Abel.

Druckfehlerverzeichniss für Band XII.

pag. 217, Zeile 20 v. u. lies »II. Metatoluidin« statt »2-Metatoluidin«.

„ 130, „ 16 v. o lies »Hendekabromphenyltoluidin« statt »Endekabromphenyltoluidin«.

„ 196, „ 19 v. u. lies »Verbindungen des Tribenzylarsins mit Alkyljodiden« statt »Verbindungen des Tribenzylarsins mit Alkalijodiden«.

„ 202, „ 16 v. u. lies »p-Tolylphosphinigsäureäthylester« statt »p-Tolylphinigsäure-äthylester«.

„ 255 „ 28 v. o. lies »β-Brompropyl-p-toluylamid« statt »β-Brompropyl-p-toluylchlorid.«

„ 297 „ 5 v. u. lies »durch Eintritt von zwei Stickstoffatomen an Stelle zweier Methingruppen« statt »durch Eintritt von drei Stickstoffatomen an Stelle dreier Methingruppen«.

„ 512 „ 8 v. o. lies »Vanadinpentafluorid-Oxytrifluorid-Fluorkalium« statt »Vanadinpentafluorid-Oxytrifuorid-Fluorkalium«.

Register für Band XII.

Triazine 279

Breslau, Eduard Trewendt's Buchdruckerei (Setzerinnenschule).



